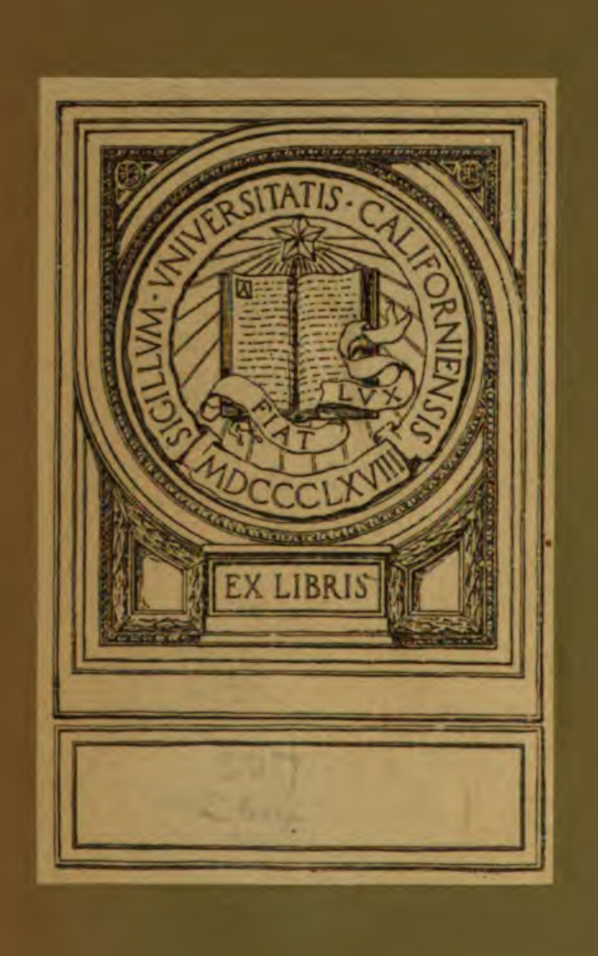
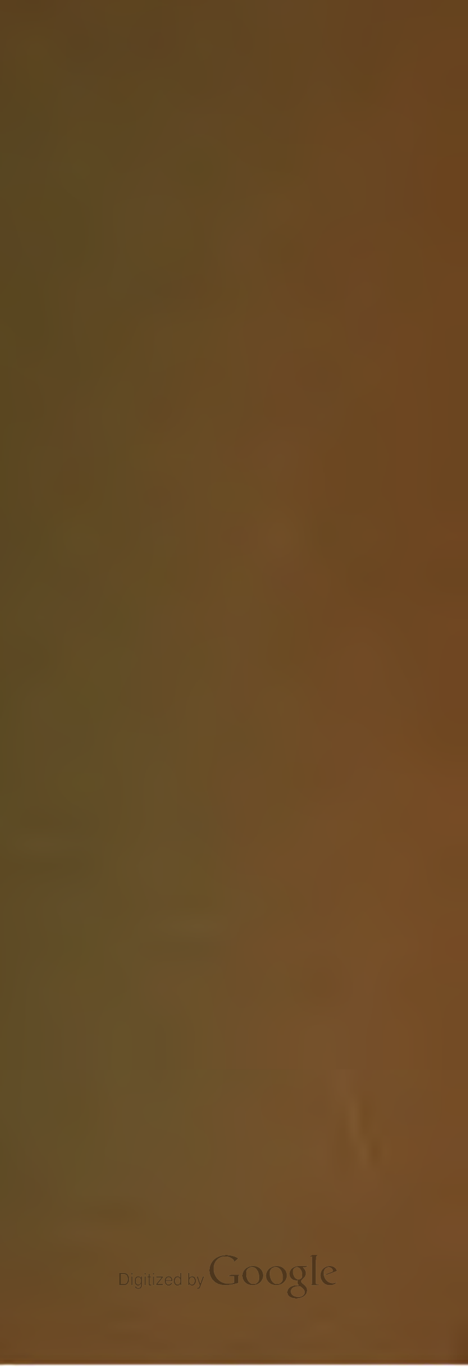



SIGILLVM · UNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



THEORIE UND PRAXIS

DER

MASSANALYSE

VON

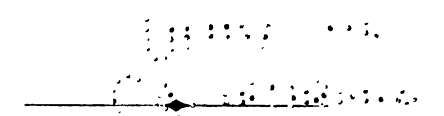
ALEXANDER CLASSEN

UNTER MITWIRKUNG

VON

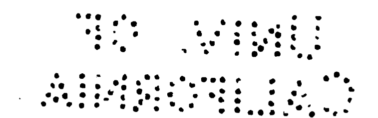
H. CLOEREN

MIT 46 ABBILDUNGEN IM TEXT



LEIPZIG 1912

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.



Druck von August Pries in Leipzig.

Vorbemerkung.

Als ich zu Anfang der 80er Jahre auf direkte Anregung von H. Kolbe die Neubearbeitung der sechsten Auflage von Mohr's Titrirmethoden übernahm, sollte dieselbe im Geiste von Fr. Mohr durchgeführt werden und die Bearbeitung sich hauptsächlich auf Einverleibung neuer Methoden beschränken, was auch in der im Jahre 1896 erschienenen siebenten Auflage beibehalten wurde. Seit 1894 sind nun durch W. Ostwalds Buch „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie" die Lehren der allgemeinen und physikalischen Chemie zur Erklärung analytischer Erscheinungen herangezogen worden und in das Gebiet der analytischen Chemie immer mehr, mit stets wachsendem Erfolg eingedrungen. Hiernach hätte eine neue Auflage des Mohr'schen Buches gänzlich umgearbeitet werden müssen, eine Aufgabe, die mir als Stiefvater genannten Werkes sehr undankbar erschien. Aus diesem Grunde entschloß ich mich schon vor etwa drei Jahren, ein neues selbständiges Werk zu schreiben, das druckfertig war, als die bis jetzt vorliegende erste Abteilung des neuen Mohr's, von Beckurts bearbeitet, erschien.

Ich gebe mich der Hoffnung hin, daß das vorliegende Buch, welches vielfach die im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen aufweist und Anregungen zu neuen Untersuchungen gibt, von meinen Fachgenossen wohlwollend beurteilt werden wird.

Aachen, Anorganisch-chem.- und Elektrochem. Laboratorium der Technischen Hochschule, den 6. Sept. 1911.

A. Classen.

Inhalt.

Einleitung.

Maßanalytische Methoden zur vergleichenden Bestimmung des Wertes chemischer Produkte waren schon von Descroizille und Vauquelin (gest. 1829) angewandt worden. Gay-Lussac muß jedoch das Verdienst zugesprochen werden, solche Methoden in die Technik und in die Wissenschaft eingeführt zu haben; er gab 1824 eine Anleitung zur Chlorimetrie, 1828 zur Alkalimetrie, und 1832 erschien seine wichtige Methode zur Bestimmung des Silbers und des Chlors[1]). Das Bedürfnis, die zahlreichen Silberbestimmungen, die täglich in Münzwerkstätten zu machen sind, auf eine schnellere, bequemere und genauere Art auszuführen, als auf trocknem Wege oder durch Wägung des Silberchloridniederschlages, hatte Gay-Lussac dazu geführt, eine bestimmte Menge Chlornatrium in einer bestimmten Menge Wasser aufzulösen und zu ermitteln, wie viel von einer solchen Lösung nötig ist, um das Silber aus seiner Lösung auszufällen. Dieses Verfahren wurde erleichtert durch Anwendung des in Frankreich damals schon gültigen metrischen Systems, bei welchem zwischen Gewicht und Volum eine einfache Beziehung besteht.

Da es also bei dieser und ähnlichen Bestimmungen auf das Messen von Flüssigkeiten ankommt, so nennt man die Gesamtheit dieser Methoden „Maßanalyse" oder „volumetrische Analyse", zum Unterschied von der Gewichts-

1) Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probieren. Deutsch von J. Liebig, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. — Die Jahreszahlen sind der Geschichte der Chemie von E. v. Meyer entnommen. Kopps Geschichte der Chemie enthält keine Angaben darüber.

analyse. „Titriermethode“ ist ebenfalls eine übliche Bezeichnung dafür; der Ausdruck erinnert daran, daß die Maßflüssigkeiten einen titre, d. h. einen bestimmten Gehalt an wirksamer Substanz enthalten. Hiervon leitet sich die Bezeichnung „titrieren“ für die Ausführung der Messung her.

Ähnlich wie das Silber durch ein Chlorid und umgekehrt, bestimmte Gay-Lussac den Gehalt einer Pottasche an Kaliumcarbonat, sowie den Gehalt an Natriumcarbonat in der Rohsoda, mittels einer Säure von bekanntem Gehalt; umgekehrt wurde der Gehalt einer Säure mit einer Lösung, von bekanntem Alkaligehalt ermittelt. Das erstgenannte Verfahren ist unter dem Namen „Alkalimetrie“, das zweite unter dem Namen „Acidimetrie“ bekannt.

Das Prinzip der Titriermethode wurde nach und nach auch auf die Bestimmung anderer Körper angewandt, was natürlich in den meisten Fällen auch die Auffindung neuer Maßflüssigkeiten erforderte. Margueritte führte 1846 das Kaliumpermanganat, zunächst zur Bestimmung des Eisens ein. Im Jahre 1853 lehrte Bunsen eine volumetrische Methode kennen, welche, was Schnelligkeit der Ausführung und Genauigkeit der Resultate anlangt, die Gewichtsanalyse bei weitem übertrifft; es ist dies die Messung von schwefliger Säure mittels Jod, und umgekehrt von Jod mittels schwefliger Säure, die zwar schon von Dupasquier (Messung von Schwefelwasserstoff mit Jod) benutzt worden war, von Bunsen aber der ausgedehntesten Anwendung fähig gemacht wurde. F. Mohr hatte es sich zur Aufgabe gemacht, das Gebiet der Maßanalyse nach Möglichkeit zu erweitern; er hat sich große Verdienste erworben durch Vervollkommnung der Meßgeräte, und was die Hauptsache ist, er hat die Methoden in ein wissenschaftliches System, das titrimetrische System (s. weiter unten) gebracht.

Die maßanalytischen Methoden waren, wie oben angedeutet, zwar ursprünglich für die Bedürfnisse der Industrie bestimmt; für diese sind sie auch wegen ihrer Einfachheit und Bequemlichkeit immer unentbehrlicher geworden. Einige Methoden sind indes so verfeinert worden,

daß sie den höchsten Anforderungen, welche die Wissenschaft an analytische Methoden stellt, in jeder Hinsicht entsprechen; es sei hier nur auf die volumetrische Bestimmung des Silbers verwiesen, die von Stas bei seinen Arbeiten über die multiplen Proportionen zu einem Grad von Genauigkeit ausgebildet wurde, der von keiner anderen analytischen Methode erreicht wird.

Das Prinzip, welches allen maßanalytischen Methoden zugrunde liegt, läßt sich am besten an dem von Gay-Lussac zuerst aufgestellten Verfahren zur Bestimmung des Silbers erläutern. Soll der Silbergehalt einer Lösung von Silbernitrat auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt werden, so versetzt man die Lösung mit einer Chlornatriumlösung von beliebigem Gehalt an NaCl so lange, bis in der über dem Niederschlage von Silberchlorid klar gewordenen Flüssigkeit ein weiterer Zusatz von Chlornatriumlösung keine Trübung mehr erzeugt. Alsdann ist man sicher, daß alles Silber aus der Lösung ausgeschieden ist; die Lösung aber enthält jetzt einen unbestimmten Überschuß an Chlornatrium, welcher, da er leicht beim Filtrieren des Niederschlages ausgewaschen werden kann, nicht allein unschädlich ist, sondern vorhanden sein muß, weil nur das Vorhandensein eines Überschusses des Reagens die erwähnte Sicherheit für vollständige Ausfällung bietet.

Will man den Silbergehalt der Lösung auf maßanalytischem Wege ermitteln, so ist das erste Erfordernis, eine Chlornatriumlösung zu besitzen, von der man weiß, 1 ccm entspricht genau einer bestimmten Gewichtsmenge Silber. Eine solche kann man im Prinzip auf zweierlei Weise bereiten.

1. Ist man im Besitz von chemisch reinem Chlornatrium, so kann man eine beliebige Menge, z. B. 0,5 g, davon abwägen, in Wasser lösen und die Lösung durch Verdünnen mit Wasser auf ein bestimmtes Volum, z. B. 100 ccm bringen, so daß man also weiß, 1 ccm dieser Lösung enthält genau 0,005 g NaCl.

Diese Chlornatriumlösung füllt man in eine Bürette, d. i. ein Meßgefäß, welches gestattet, ausgeflossene Mengen

genau zu messen, und läßt davon zu der zu untersuchenden Silberlösung fließen mit der Vorsicht, daß man mit dem Zusetzen aufhört, sobald ein Tropfen keine Trübung von AgCl mehr hervorbringt. Dieser Punkt ist mit großer Genauigkeit zu treffen, wenn man nach jedesmaligem Zusatz der Chlornatriumlösung, der gegen Ende tropfenweise zu geschehen hat, die Silberlösung heftig schüttelt, wodurch sie sich schnell klärt, derart, daß man leicht beobachten kann, daß ein Tropfen noch eine Trübung erzeugt und der nächste nicht mehr.

Die ganze Silbermenge ist also bei dieser Operation nicht unter Zusatz eines beliebigen Überschusses von Chlornatriumlösung gefällt worden (wenn man von dem letzten zugefügten Tropfen absieht), sondern durch eine Menge Chlornatrium, die zur vollständigen Fällung gerade erforderlich war. Die verbrauchte Menge NaCl erfährt man, wenn man 0,005 mit der Zahl der ausgeflossenen Kubikzentimeter Chlornatriumlösung, die an der Bürette abgelesen wird, multipliziert. Sind z. B. 20 ccm ausgeflossen, so beträgt die verbrauchte Menge Salz $0{,}005 \times 20 = 0{,}1$ g NaCl. Aus dieser Zahl ergibt sich mit Hilfe der Reaktionsgleichung und der stöchiometrischen Proportion die Gewichtsmenge Silber, welche in der angewandten Lösung enthalten war:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3,$$

58,46 107,88 Ag

g NaCl g Ag

$$58{,}46 : 107{,}88 = 0{,}1 : x, \text{ woraus } x = 1{,}84..\text{ g Ag}.$$

Das angewandte chemisch reine Chlornatrium bildet in dem beschriebenen Falle die **Ursubstanz**, d. h. die Substanz, von deren absoluter Reinheit man überzeugt sein muß, wenn das aus den stöchiometrischen Verhältnissen abgeleitete Resultat richtig sein soll.

2. Anstatt vom chemisch reinen Chlornatrium als Ursubstanz auszugehen, kann man auch chemisch reines Silber zur Grundlage der Messung nehmen. Man löst z. B. 1 g

Metall in Salpetersäure und bringt die Lösung durch Zusatz von Wasser auf genau 100 ccm, so daß man weiß, 1 ccm Silberlösung enthält genau 0,01 g Ag.

Anderseits stellt man sich eine Lösung von Chlornatrium her, wozu man ein Salz benutzen kann, welches nicht chemisch rein ist. Man löst z. B. 0,5 g eines beliebigen Chlornatriums in Wasser und verdünnt die Lösung auf etwa 100 ccm. Um nun zu erfahren, wie viel NaCl 1 ccm dieser Lösung enthält, mit anderen Worten, um den Titer der Lösung zu bestimmen, mißt man ein beliebiges Volum der reinen Silberlösung, z. B. 20 ccm ab, bringt die Chlornatriumlösung in eine Bürette, und verfährt, wie unter 1 angegeben. Hierbei findet man, daß z. B. genau 21 ccm der Chlornatriumlösung verbraucht werden, um das in 20 ccm Silberlösung enthaltene Silber, also 0,2 g Ag auszufällen. Man hat alsdann nur die unter 1 angegebene Proportion in umgekehrter Folge aufzustellen, um den Gehalt der Chlornatriumlösung zu finden:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

g Ag g NaCl

107,88 : 58,46 = 0,2 : x, woraus x = 0,1084 g NaCl;

demnach enthalten 21 ccm Chlornatriumlösung 0,1084 g NaCl; und 1 ccm enthält 0,0051 g NaCl.

In diesem Falle ist also das chemisch reine Silber die Ursubstanz, und man hat die Chlornatriumlösung auf die Silberlösung eingestellt.

Da man nun den Titer der Chlornatriumlösung genau kennt, so kann diese Titerflüssigkeit oder Maßflüssigkeit dazu dienen, den Silbergehalt einer beliebigen Silberlösung zu bestimmen; man verfährt hierzu genau, wie unter 1 beschrieben, multipliziert die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Chlornatriumlösung n mit dem Titer 0,0051 und findet mit Hilfe der Proportion:

g NaCl g Ag

58,46 : 107,88 = 0,0051 n : x,

die Silbermenge x, welche in dem titrierten Volum Silberlösung enthalten war.

Man könnte, anstatt chemisch reines Silber als Ursubstanz zu nehmen, auch eine genau gewogene Menge von Silbernitrat, welches leicht chemisch rein zu erhalten ist, in Wasser lösen und die Chlornatriumlösung auf diese Lösung einstellen.

Aus den beiden Versuchen ergibt sich, daß man in jedem Falle von einer Ursubstanz (S. 5) ausgehen muß, d. h. einem Stoffe, über dessen Reinheit kein Zweifel vorhanden sein darf, ebenso wie in der Gewichtsanalyse nur solche Niederschläge sich für die Wägung eignen, deren Zusammensetzung genau bekannt ist. Die Forderung, von einer geeigneten Ursubstanz auszugehen, gilt allgemein für jede maßanalytische Methode. Ob als Ursubstanz derjenige Stoff genommen wird, welcher mit dem zu bestimmenden Stoff in Reaktion tritt, wie im Falle 1 das Chlornatrium, oder ob der Titer der Maßflüssigkeit erst mit Hilfe einer anderen Ursubstanz genommen werden muß, wie im Falle 2, dieses ist im Prinzip gleichgültig. Der erstgenannte Fall führt natürlich schneller zum Ziele, der zweite Fall, bei dem das Resultat auf einem Umwege erhalten wird, kommt am häufigsten vor.

Die maßanalytische Bestimmung des Silbers, deren Prinzip im vorhergehenden erörtert wurde, beruht auf einer Fällungsreaktion, und sie wird ermöglicht dadurch, daß man den Endpunkt der Reaktion, welche zwischen dem zu bestimmenden Stoff und der Titersubstanz beim Vermischen ihrer Lösungen eintritt, mit großer Schärfe erkennen kann. Der Endpunkt der Reaktion besteht hier in dem Ausbleiben einer Fällung.

Weitere maßanalytische Methoden, die auf Fällung eines Niederschlages beruhen, werden in dem besonderen Abschnitt „Fällungsanalysen“ beschrieben.

Eine andere Klasse von titrimetrischen Bestimmungen beruht auf der Sättigung einer Säure durch eine Base und der Sättigung einer Base durch eine Säure. Diese Klasse

zerfällt in die beiden Gruppen Acidimetrie und Alkalimetrie.

Der Gehalt einer Salzsäure an HCl z. B. kann in der Weise bestimmt werden, daß man zu einem abgemessenen Volum Salzsäure aus der Bürette eine Lösung von Natriumhydroxyd fließen läßt, so lange, bis die Säure gesättigt ist. Kennt man den Gehalt eines Kubikzentimeters der Lauge an NaOH, so ergibt sich der Gehalt der Säure an HCl aus dem Reaktionsschema:

$$\underset{40,01}{NaOH} + \underset{36,47}{HCl} = NaCl + H_2O$$

und dem verbrauchten Volum Lauge. Enthält z. B. 1 ccm der Lauge 0,04001 g NaOH und wurden n ccm Lauge verbraucht, um die Säure genau zu sättigen, so ergibt sich die Proportion:

$$\underset{40,01}{\text{gNaOH}} : \underset{36,47}{\text{gHCl}} = 0,04001\,n : x, \text{ woraus } x = \frac{0,04001 . 36,47}{40,01}\, n \text{ g HCl}.$$

Das abgemessene titrierte Volum Salzsäure enthält demnach 0,03647 n g HCl.

Bei dieser Reaktion tritt jedoch, abgesehen von der durch den Neutralisationsvorgang entwickelten Wärme, keine in die Sinne fallende Erscheinung auf, an welcher man das Ende der Reaktion erkennen könnte. In diesem Falle, sowie in den später zu beschreibenden ähnlichen Fällen, erkennt man das Ende der Reaktion mit Hilfe einer dritten Substanz, die man als Indicator bezeichnet. Als solche dient bei den Neutralisationsvorgängen u. a. die Lackmustinktur; einige Tropfen von dieser zur Säurelösung gesetzt, erteilen der Flüssigkeit eine rote Färbung, die in blau umschlägt, sobald der Sättigungspunkt durch einen Tropfen Natronlauge überschritten ist.

Alle übrigen maßanalytischen Methoden, die nicht auf Fällungs- oder Sättigungsreaktionen beruhen, können in die große Klasse der Oxydations- und Reduk-

tionsanalysen eingereiht werden, von welchen hier nur einige Beispiele angeführt werden sollen.

Zur Bestimmung von Ferrosalzen z. B. benutzt man eine Lösung von Kaliumpermanganat, welche die Ferrosalze nach folgender Gleichung in Ferrisalze überführt:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Der Endpunkt der Oxydation des Ferrosalzes läßt sich daran scharf erkennen, daß der geringste Überschuß von Permanganat der bis dahin farblosen Eisenlösung eine rötliche Färbung erteilt; es bedarf daher hierbei keines besonderen Indicators. Ähnlich wie der Titer der Chlornatriumlösung auf metallisches Silber als Ursubstanz gestellt wurde (S. 4), kann der Titer der Permanganatlösung u. a. auf eine Lösung von reinem metallischem Eisen gestellt werden.

Als Beispiel einer Reduktionsanalyse sei die Bestimmung von Ferrisalz mit Stannochlorid erwähnt.

Nach der Gleichung:

$$SnCl_2 + FeCl_3 = FeCl_2 + SnCl_4$$

wird Ferrichlorid durch Stannochlorid zu Ferrochlorid reduziert, wobei das Ende der Reaktion, also der Punkt, wo alles Ferrichlorid reduziert ist, an der vollständigen Entfärbung der vorher gelben Ferrilösung erkannt werden kann. Auch hier kann der Titer der Stannolösung mittels einer gewogenen Menge chemisch reinen Eisens bestimmt werden.

Zu den Oxydationsmethoden gehört auch das große Gebiet der Jodometrie, die von Bunsen auf die Oxydation der schwefligen Säure durch Jod gegründet wurde:

$$\underset{2\,.\,126{,}92}{2J} + \underset{82{,}09}{H_2SO_3} + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$$ [1].

Löst man eine gewogene Menge chemisch reinen Jods (welches leicht dargestellt werden kann) in einer Lösung

1) Über die Bedingungen, unter denen diese Reaktion vollständig verläuft, siehe den Abschnitt „Jodometrie".



von Jodkalium auf und verdünnt die Lösung auf ein bestimmtes Volum, z. B. 1 l, so hat man eine Maßflüssigkeit, deren Gehalt an Jod in 1 ccm bekannt ist. Mit dieser Flüssigkeit kann man eine Lösung von schwefliger Säure titrieren, wenn man der letzteren als Indicator etwas Stärkelösung zusetzt. Nach vollständiger Oxydation der schwefligen Säure gibt sich der geringste Überschuß an Jod durch das Auftreten der blauen Färbung der Jodstärke zu erkennen. Die Berechnung der Menge schwefliger Säure aus dem verbrauchten Volum Jodlösung geschieht mit Hilfe der vorstehenden Gleichung ähnlich wie bei den vorhergehenden Methoden.

Nun sind wichtige, in dem Abschnitt Jodometrie erörterte Tatsachen erkannt worden, aufgrund deren es zweckmäßiger ist, die Lösung der schwefligen Säure zu der Jodlösung fließen zu lassen, als umgekehrt zu verfahren. Die Ausführung gestaltet sich dann in der Weise, daß man ein bestimmtes Volum der Maßflüssigkeit (Jodlösung) abmißt und zu dieser die zu untersuchende Lösung der schwefligen Säure aus der Bürette fließen läßt, so lange, bis die Jodlösung nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Alsdann fügt man Stärkelösung hinzu, und titriert weiter bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit. Die Berechnung erleidet hiernach keine wesentliche Abänderung. Dieses Verfahren der umgekehrten Titration findet auch bei anderen Bestimmungen Anwendung.

Das letztgenannte Verfahren gestattet nun auch, eine beliebige Menge Jod, die sich in einer Lösung im freien Zustande befindet, durch schweflige Säure zu bestimmen; man bedarf hierzu nur einer Lösung von schwefliger Säure, deren Gehalt man, wie vorhin, mit einer bekannten Jodlösung gemessen hat. Später wurde die schweflige Säure durch Natriumthiosulfat ersetzt, ein Salz, dessen Lösung länger unverändert haltbar ist als eine Lösung der schwefligen Säure, und welches mit Jod nach folgender Gleichung reagiert:

$$2J + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Die große Bedeutung der Jodometrie in der Maßanalyse ist nun darin begründet, daß eine Anzahl Stoffe, die sich zur titrimetrischen Bestimmung nicht oder nur schwierig eignen, leicht bestimmt werden können, wenn man sie in der Art auf Jodkalium einwirken läßt, daß eine der Menge des Stoffs äquivalente Menge Jod frei wird; man braucht dann nur diese Jodmenge mit Natriumthiosulfat zu messen, um aus der Menge Jod die ihr äquivalente Menge des Stoffes berechnen zu können.

Handelt es sich z. B. um die Bestimmung des freien Chlors im Chlorwasser, so vermischt man ein abgemessenes Volum des Chlorwassers mit einer Lösung von Jodkalium, welche eine genügende Menge dieses Salzes enthält, um das nach der Reaktion:

$$\underset{35,46}{Cl} + KJ = KCl + \underset{126,92}{J}$$

frei werdende Jod in Lösung zu halten. Das freie Jod wird, wie oben angedeutet, mit Thiosulfat titriert, und aus der gefundenen Jodmenge ergibt sich die Chlormenge durch Multiplikation mit $\frac{35,46}{126,92}$.

Die Anwendung der Jodometrie ist aber nicht beschränkt auf die Bestimmung von Stoffen, welche wie das Chlor d i r e k t auf Jodkalium unter Abscheidung von Jod einwirken. Es lassen sich vielmehr auch solche Stoffe jodometrisch bestimmen, die aus Salzsäure eine der Menge des Stoffs äquivalente Menge Chlor entwickeln; denn man braucht das Chlorgas nur in eine überschüssige Menge von Jodkaliumlösung zu leiten und alsdann die durch das Chlor ausgeschiedene Menge Jod mit Thiosulfat zu titrieren. So kann beispielsweise die einem Chromat oder Dichromat entsprechende Menge Chromtrioxyd bestimmt werden, indem man eine abgewogene Menge des Salzes mit einem Überschuß von Salzsäure erhitzt:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = Cr_2Cl_6 + 2KCl + 7H_2O + 3Cl_2,$$
$$2CrO_3 = 2 . 100$$

das Chlorgas in überschüssige Jodkaliumlösung einleitet:

$$3Cl_2 + 6KJ = 6KCl + 6J \qquad (1)$$
$$6 . 126,92$$

und das Jod mit Thiosulfat titriert. Nach der letzten Gleichung entsprechen 6 Atome J, oder 6 . 126,92 g Jod, 6 Atomen Cl, und nach der vorhergehenden Gleichung entsprechen 6 Atome Cl zwei Molekülen CrO_3 oder 2.100 g Chromtrioxyd. Somit besteht die Proportion: es verhält sich 6.126,92 g J zu 2.100 g CrO_3, wie die gefundene Menge Jod zur gesuchten Menge CrO_3.'

Mit Hilfe der vorhin beschriebenen Methode, die auf der Einwirkung von Chlorgas auf Jodkalium beruht, können auch in Wasser unlösliche Verbindungen, z. B. Superoxyde (wie Mangansuperoxyd u. a.) auf ihren Gehalt an reinem Superoxyd oder an aktivem Sauerstoff untersucht werden, indem man das Superoxyd auf Zusatz von Salzsäure erhitzt und das frei gewordene Chlor in Jodkaliumlösung auffängt. Nach der Gleichung:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

entsprechen 2 Atome Chlor einem Molekül Mangansuperoxyd. Nach Gleichung S. 10 entsprechen 2 Atome Chlor 2 Atomen Jod, so daß man wieder die Menge Superoxyd aus der nach Gleichung (1) oben gefundenen Menge Jod berechnen kann.

Bei vielen titrimetrischen Methoden werden die Resultate auf einem ähnlichen Umwege erhalten. Man nennt diese Methoden, bei welchen der zu bestimmende Körper nicht durch direkten Zusatz der Titerflüssigkeit zu seiner Lösung bestimmt wird, sondern erst einen anderen Körper frei macht, welcher dann entweder direkt titriert wird (S. 10), oder der seinerseits wieder einen dritten Körper freimacht, welcher schließlich mit der Titerflüssigkeit gemessen wird, wie vorhin, indirekte Titriermethoden.

Ein anderes maßanalytisches Verfahren besteht darin, die zu titrierende Lösung oder die feste Substanz mit einem

abgemessenen Volum der Titerflüssigkeit zu vermischen in solcher Menge, daß nach erfolgter Reaktion ein Überschuß an Titerflüssigkeit vorhanden ist, und diesen Überschuß mit einer zweiten Titerflüssigkeit zurückzumessen. Das Folgende diene zur Erläuterung.

Wie sich aus dem S. 4 angeführten Beispiele der Silberbestimmung durch Chlornatriumlösung ergibt, kann die Reaktion, auf welcher diese Bestimmung beruht, auch zur Grundlage für die Bestimmung von Chlornatrium durch Silberlösung dienen; denn wenn man mit Hilfe einer Chlornatriumlösung von bekanntem Gehalt an NaCl den Gehalt irgend einer Silberlösung an Silber festgestellt hat, so kann man umgekehrt diese Silberlösung als Titerflüssigkeit benutzen, um den Gehalt einer Chlornatriumlösung an NaCl zu bestimmen. Dieses gilt aber, streng genommen, nur für den Fall, daß die Chlornatriumlösung kein anderes Chlorid als NaCl enthält; denn die Reaktion, welche durch die Gleichung S. 4 dargestellt wird, findet nur zwischen den Ionen Cl' und $Ag^{\cdot}$ statt:

$$\underset{}{Na^{\cdot}} + \underset{35,46}{Cl'} + \underset{107,88}{Ag^{\cdot}} + NO_3' = AgCl + Na^{\cdot} + NO_3', \quad \text{oder,}$$

unter Weglassung der an der Reaktion nicht beteiligten Ionen:

$$Cl' + Ag^{\cdot} = AgCl.$$

Was wir also mittels der Silberlösung von bekanntem Gehalt an Silber bestimmen, ist nur die als Ion vorhandene Chlormenge, aus welcher auf die Chlornatriummenge nur in dem Falle geschlossen werden darf, daß kein anderes Kation, z. B. $K^{\cdot}$, in der Lösung zugegen ist[1]).

Wenden wir die aus der Ionentheorie sich ergebende Anschauung auf die Gleichung S. 7 an, welche der acidi-

1) Ähnliches gilt auch für die Gewichtsanalyse; aus dem Gewicht des Silberchlorids läßt sich unmittelbar nur die Menge des in der Lösung als Ion vorhanden gewesenen Chlors oder Silbers berechnen.

metrischen Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure zugrunde liegt, so lautet die Gleichung:

$$Na^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Cl' = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O,$$

oder vereinfacht:

$$OH' + H^{\cdot} = H_2O.$$

Aus der vereinfachten Ionengleichung S. 12 folgt erstens, daß nicht allein Chlornatrium, sondern im Prinzip jedes Chlorid (KCl, HCl usw.) mit Silberlösung titriert werden kann, vorausgesetzt, daß das gesamte Chlor des Chlorids als Ion[1]) in der Lösung vorhanden ist, und zweitens, daß man im Prinzip ebensowohl Chlorion mit Silberion, wie Silberion mit Chlorion titrieren kann; mit anderen Worten, es können im Prinzip Chloridlösungen, die beliebige Kationen enthalten, und Silberlösungen, die beliebige Anionen enthalten, als Titerflüssigkeiten zur gegenseitigen Bestimmung benutzt werden.

Aus der vereinfachten Ionengleichung hier oben folgt aber noch mehr. Diese Gleichung zeigt, daß bei der Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure durch Natriumhydroxyd keine andere Reaktion eintritt als eine Vereinigung von Hydroxylion OH' und Wasserstoffion $H^{\cdot}$ zu undissoziiertem Wasser H_2O. Da nun die Lösungen aller Basen Hydroxylion, und die Lösungen aller Säuren Wasserstoffion enthalten, so müßte sich im Prinzip jede Säure mit jeder Base, und umgekehrt, jede Base mit jeder Säure titrimetrisch bestimmen lassen.

Es mag jedoch hier gleich bemerkt werden, daß die Verhältnisse in der Praxis nicht so einfach liegen, wie man nach diesen theoretischen Betrachtungen annehmen könnte. Die notwendigen Beschränkungen werden sich bei Besprechung der einzelnen Fälle ergeben. Worauf es hier vorläufig ankommt, ist die Frage zu untersuchen, ist es praktisch möglich, eine Substanz, die als Titersubstanz zur Be-

1) Beim grünen Chromichlorid u. a. ist dies bekanntlich nicht der Fall.

stimmung eines anderen Stoffes benutzt wird, ihrerseits durch diesen anderen Stoff titrimetrisch zu bestimmen? Bei der S. 7 erwähnten Neutralisationsmethode ist dies ohne weiteres möglich. Man kann Salzsäure mit Natronlauge titrieren und umgekehrt Natronlauge mit Salzsäure von bekanntem Gehalt. Wendet man als Indicator Lackmustinktur an, so wird das Ende der Reaktion im ersten Falle durch den Farbenumschlag von rot in blau, im zweiten Falle von blau in rot angezeigt.

Bei der S. 3 beschriebenen Silberbestimmung durch Chlornatrium besteht die Endreaktion in dem Ausbleiben eines Niederschlages. Wollte man umgekehrt Chlorion durch Silberlösung bestimmen, so könnte man auch hierbei das Ausbleiben der Fällung von Silberchlorid als Endreaktion benutzen. Allein bei dieser Bestimmung ist das Ende der Reaktion bequemer mit Hilfe eines Indicators zu erkennen. Fügt man nämlich zu der Chloridlösung einige Tropfen einer Lösung von Kaliummonochromat, so erzeugt, sobald alles Chlor in Form von Silberchlorid ausgefällt ist, der nächste Tropfen Silberlösung eine rotbraune Färbung von Silberchromat, die mit gleicher Schärfe, aber viel bequemer zu beobachten ist, als das Ausbleiben der Fällung.

Die Titration des Silbers mit Chlornatrium und die Titration des Chlornatriums mit Silber beruhen also auf der Anwendung zweier verschiedenen Endreaktionen, und da, wie erwähnt, das Ende der Chlortitration leichter zu beobachten ist, so ist es häufig vorteilhaft, in der Weise zu verfahren, daß man die zu titrierende Silberlösung mit einem abgemessenen Volum Chlornatriumlösung von bekanntem Gehalt versetzt und zwar mit so viel, daß nach Ausfällung des Silbers ein geringer Überschuß an Chlornatrium in der Flüssigkeit vorhanden ist, und alsdann diesen Überschuß mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalt, unter Zusatz von Kaliumchromat zurücktitriert. Man mißt also hier nicht direkt das in Lösung vorhandene Silber, sondern den Rest des zugesetzten Chlornatriums, und daher nennt man solche Methoden **Restmethoden**.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß es drei verschiedene Arten der Ausführung von titrimetrischen Methoden gibt:

1. Die direkten Methoden, welche auf einer einzigen Umsetzungsgleichung beruhen; von den beiden in Reaktion tretenden Substanzen spielt die eine die Rolle der Titersubstanz und wirkt direkt auf die andere ein, bis diese eben vollständig zersetzt ist, z. B. Bestimmung des Silbers durch Chloride und umgekehrt nach S. 3.

2. Die indirekten Methoden; bei diesen treten noch Zwischenreaktionen ins Spiel, indem man die zu bestimmende Substanz auf eine andere einwirken läßt und dadurch erst einen Körper erzeugt, welcher der maßanalytischen Bestimmung zugänglich ist, oder der seinerseits erst nach Einwirkung auf eine dritte Substanz einen titrierbaren Körper hervorbringt, vgl. die Bestimmung der Chromate S. 10.

3. Die Restmethoden, die darin bestehen, auf den zu bestimmenden Körper eine bekannte Menge eines anderen Körpers im Überschuß einwirken zu lassen, und diesen Überschuß zurückzumessen, z. B. die Bestimmung des Silbers nach S. 14.

Allgemeine Regeln über die Anwendung des einen oder anderen Verfahrens zur Bestimmung einer beliebigen Substanz lassen sich nicht aufstellen; es gibt viele Körper, die sich sowohl nach dem einen als nach dem anderen Verfahren titrieren lassen, wobei auch Kombinationen von 1 und 3 sowie von 2 und 3 vorkommen.

Die Ausführungsarten 1 und 2 unterscheiden sich von den unter 3 genannten dadurch, daß bei den ersten beiden die Menge der verbrauchten Titerflüssigkeit im direkten Verhältnis zu der Menge des zu bestimmenden Körpers steht, während bei den Restmethoden diese beiden Größen im umgekehrten Verhältnis zu einander stehen. Titriert man Silber nach S. 3, so verbraucht man um so mehr Chlornatrium, je mehr Silber vorhanden ist. Destilliert man ein Gemenge von Dichromat und Salzsäure, leitet das frei gemachte Chlor in Jodkaliumlösung und titriert das ausgeschiedene Jod

mit Thiosulfat, so steht die verbrauchte Menge dieser Titerflüssigkeit im Verhältnis zur Jodmenge, welche ihrerseits im Verhältnis zur Chlormenge und demgemäß im Verhältnis zur angewandten Dichromatmenge steht.

Bestimmt man jedoch Silber nach S. 14, indem man zunächst alles Silber durch eine bekannte und überschüssige Menge Chlornatrium fällt, so wird der bleibende Überschuß an Chlornatrium um so geringer sein, je mehr Silber vorhanden war, und um so geringer wird daher auch der Verbrauch an Titerflüssigkeit sein, mit welcher dieser Überschuß von Chlornatrium zurückgemessen wird.

Bleibt somit dem Analytiker nach dem Gesagten ein gewisser Spielraum in bezug auf die Wahl der Ausführungsart und auf die Wahl der Ursubstanz, vorausgesetzt, daß diese Substanz entweder chemisch rein ist oder daß ihr Gehalt an dem in Frage kommenden Körper genau ermittelt ist, und vorausgesetzt ferner, daß die Endreaktion scharf ist, so bleibt er doch in bezug auf die Wahl des chemischen Vorganges, auf welchem die Methode aufgebaut werden soll, an gewisse Bedingungen gebunden: die chemische Reaktion zwischen der Titersubstanz und dem zu bestimmenden Körper muß möglichst glatt verlaufen und zu einem Endzustand führen, welcher durch die Endreaktion scharf charakterisiert ist. Wie weit dies Erfordernis z. B. bei der Fällung des Silbers durch Chlornatrium verwirklicht ist, werden wir gleich sehen.

Geht man von dem nachstehenden Reaktionsschema aus:

$$\underset{58,46}{NaCl} + \underset{169,89}{AgNO_3} = AgCl + NaNO_3$$

und bereitet sich zehntelmolare Lösungen von Chlornatrium und Silbernitrat, d. h. Lösungen, welche in einem Liter genau 5,846 g NaCl und 16,989 g $AgNO_3$ enthalten[1]), so

1) Eine Lösung, die von einer chemischen Verbindung das Molekulargewicht in Gramm, also 1 Mol, in 1 l enthält, wird molar genannt; eine molare Lösung von Chlornatrium enthält also 58,46 g NaCl in einem Liter.

muß, wenn die Gleichung einen **Endzustand** darstellt, beim Vermischen von gleichen Volumen der Lösungen, z. B. von je 100 ccm, alles Silber gefällt und als Silberchlorid im Niederschlage enthalten sein, und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit darf auch kein Chlor mehr enthalten. Nimmt man nun nach erfolgter Klärung zwei Proben der Flüssigkeit heraus und fügt zu der einen einige Tropfen einer Lösung von Silbernitrat und zu der anderen einige Tropfen einer Chlornatriumlösung, so findet man, daß in beiden Proben eine Trübung von Silberchlorid entsteht. Es ist also tatsächlich nicht alles Silber und ebensowenig alles Chlor ausgefällt.

Die Ursache hierfür liegt in der Löslichkeit des Silberchlorids, deren Betrag nicht immer eine zu vernachlässigende Größe ist[1]). Die Erklärung für die Tatsache, daß in der über dem Silberchlorid stehenden Lösung sowohl durch Silbernitrat- als durch Chlornatriumlösung ein Niederschlag entsteht, gibt die Ionentheorie in folgender Weise. Man kann annehmen, daß die Flüssigkeit, in welcher sich der Niederschlag befindet, mit diesem gesättigt ist, und da die Lösung in anbetracht der geringen Löslichkeit des Silberchlorids sehr verdünnt ist, so ist der größte Teil des gelösten Silberchlorids in Ionen dissoziiert und nur ein sehr geringer Teil im undissoziierten Zustande in der Lösung enthalten:

$$Ag^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows {\scriptstyle AgCl.}$$ [2]).

Solange die Temperatur unverändert bleibt, besteht in dem System ein Gleichgewicht, zunächst zwischen dem ungelösten Silberchlorid und der ganzen in Lösung befindlichen Menge des Salzes; es kann sich kein Silberchlorid weiter auflösen, weil die Lösung damit gesättigt ist, und es

1) 1000 ccm Wasser von 18° lösen 0,0017 g AgCl; auch Alkalinitrate wirken lösend, so daß der lösende Einfluß der geringen Menge Natriumnitrat, die bei der Umsetzung entsteht, mit ins Spiel tritt.

2) Die groß gedruckten Symbole sollen große Konzentrationen, die klein gedruckten geringe Konzentrationen andeuten.

kann kein Silberchlorid ausfallen. Das gelöste Silberchlorid ist aber, wie schon erwähnt, zum Teil dissoziiert, und die undissoziierte Menge steht zu der in Ionen zerfallenen Menge in einem bestimmten Verhältnis, welches durch das Massenwirkungsgesetz geregelt ist. Bezeichnet man die Konzentration[1]) der Silberionen $Ag^{\cdot}$ mit **a**, die Konzentration der Chlorionen Cl' mit **b** und die Konzentration des undissoziierten Chlorsilbers mit **c**, so besteht nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung:

$$a \cdot b = k \cdot c,$$

worin **k** einen konstanten Faktor bedeutet, der für den Vorgang charakteristisch und von der Temperatur abhängig ist.

Es kann daher in dem durch das Schema:

$$Ag^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows AgCl$$

dargestellten Dissoziationsvorgange keine Änderung eintreten, solange keine Einwirkung von außen stattfindet, und es besteht somit in dem System ein zusammengesetztes Gleichgewicht, welches wir durch das Schema

$$\begin{array}{r} Ag^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows AgCl \\ \downarrow\uparrow \\ \mathbf{AgCl} \end{array}$$

darstellen können, worin das Symbol in Fettdruck den Niederschlag bedeutet.

Es fragt sich nun, wodurch kann dieses Gleichgewicht eine Störung erleiden? Es wurde schon früher erwähnt, daß, konstante Temperatur vorausgesetzt, eine Veränderung

---

1) Unter Konzentration eines Ions oder eines undissoziierten Moleküls versteht man die Anzahl Mol des Ions oder des Moleküls in einem Liter Lösung. Ist die Konzentration der Silberionen **a**, so sind **a** Mol Ag, also 107,88 **a** g Silber, als Ionen in einem Liter; ist die Konzentration des undissoziierten Silberchlorids **c**, so sind **c** Mol, also 143,34 **c** g Silberchlorid in einem Liter Lösung im undissoziierten Zustande enthalten.

in dem Gleichgewicht zwischen dem Niederschlage und der Gesamtmenge des gelösten Silberchlorids nicht eintreten kann; denn vermehren wir die Menge des Wassers, so wird sich auch mehr Niederschlag auflösen, bis die Lösung wieder gesättigt, das Gleichgewicht also wieder hergestellt ist. Nimmt die Wassermenge, z. B. durch Verdunstung, ab, so muß, da die Lösung gesättigt war, ein Teil des gelösten Silberchlorids ausfallen und zwar so viel, daß das Gleichgewicht wieder erreicht wird. Da nun anderseits das Gleichgewicht zwischen dem undissoziierten Teil des gelösten Silberchlorids und den Ionen aufgrund des Massenwirkungsgesetzes unverändert bleibt, so kann man zur bequemeren Übersicht der Verhältnisse den in dem System herrschenden Gleichgewichtszustand so betrachten, daß man ein Gleichgewicht annimmt einerseits zwischen dem Niederschlage und dem undissoziierten Teil des gelösten Silberchlorids, dargestellt durch die Pfeile ↓↑, und anderseits zwischen dem undissoziierten Teile und den Ionen, dargestellt durch die Pfeile ⇄.

Nach dieser Auffassung spielt das undissoziierte Silberchlorid gewissermaßen die Rolle eines Regulators in dem ganzen Gleichgewichtssystem; treten Einflüsse auf, welche auf die Vermehrung der Menge des undissoziierten Salzes hinwirken, so muß ein entsprechender Teil desselben als Niederschlag ausfallen, treten entgegengesetzte Einflüsse auf, welche die Menge des undissoziierten Salzes zu vermindern streben, so muß sich ein entsprechender Teil vom Niederschlage auflösen, so daß in allen Fällen der undissoziierte Teil Silberchlorid konstant bleibt.

Kommen nun in die Lösung, in welcher das zusammengesetzte Gleichgewicht herrscht, neue Silberionen hinein, dadurch, daß man Silbernitratlösung hinzufügt, so wird in der Gleichung

$$a \cdot b = k \cdot c$$

der Faktor **a**, der die Konzentration der Silberionen bedeutet, größer, es müßte daher auch das Produkt **k . c**

größer werden. Dieses ist aber nach den obigen Darlegungen nicht möglich, und deshalb muß der Faktor **b** kleiner werden, was dadurch erreicht wird, daß ein Teil der Chlorionen sich mit Silberionen zu undissoziiertem Chlorsilber vereinigt, welches, da die schon in Lösung vorhandene Menge keine Vermehrung erleiden kann, als Niederschlag ausfällt.

Dieselben Schlußfolgerungen gelten für den Fall, daß man, anstatt Silbernitrat, Chlornatriumlösung hinzufügt, wodurch die Konzentration der Chlorionen vergrößert wird.

Die vorstehenden Ausführungen enthalten somit die Erklärung für die bei dem Versuch S. 17 beobachtete Erscheinung, daß in der nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzten Mischung von Silbernitrat und Chlornatrium sowohl auf Zusatz von mehr Silbernitrat als auf Zusatz von mehr Chlornatrium weitere Fällungen von Silberchlorid entstehen.

Bei gewichtsanalytischen Operationen, z. B. bei der Fällung des Silbers durch Chlornatrium, oder umgekehrt, gilt daher die Regel, daß man von dem Reagens stets einen geringen Überschuß zur Lösung hinzusetzt. Dadurch kann zwar eine absolut vollständige Ausfällung des zu bestimmenden Körpers nicht erreicht werden, weil es absolut unlösliche Niederschläge nicht gibt; immerhin aber wird durch dieses Verfahren die Ausfällung bis zur Grenze der chemischen Nachweisbarkeit des Körpers im Filtrate getrieben. Mehr ist bei jeder Fällung nicht nötig und nicht möglich.

Die vorstehenden Erörterungen haben den Zweck, zu zeigen, daß selbst bei Reaktionen, die so glatt zu verlaufen scheinen, wie die zwischen Silbernitrat und Chlornatrium, Vorsicht geboten ist, wenn dieselben zur Basis einer maßanalytischen Methode gewählt werden sollen. Wenn man in der Gewichtsanalyse, wie gezeigt, die vollständige Fällung von Silber oder von Chlor durch Hinzufügen eines beliebigen Überschusses von Reagens bewirken kann, so ist dies bei maßanalytischen Operationen nicht statthaft. Allerdings kann auch die vorhin beschriebene Reaktion zur Basis

einer genauen Methode gemacht werden, wenn man in der Weise verfährt, daß man eine Lösung von bekanntem Gehalt an chemisch reinem Silber herstellt und auf diese eine Chlornatriumlösung einstellt, indem man so lange von letzterer zufließen läßt, bis ein Tropfen noch eine Trübung von Silberchlorid gibt, der nächste Tropfen aber nicht mehr. Man kann alsdann aus der angewandten Gewichtsmenge Silber und dem verbrauchten Volum Chlornatriumlösung berechnen: 1 ccm Chlornatriumlösung fällt soundso viel Gramm Silber, d. h. man kennt den Titer der Chlornatriumlösung in bezug auf Silber. Mit dieser Lösung läßt sich eine Lösung von unbekanntem Silbergehalt titrieren, wenn man genau so wie bei der Titerstellung verfährt und dabei die zu titrierende Silberlösung so einrichtet, daß sie annähernd die gleiche Menge Silber enthält wie die Lösung, die zur Titerbestimmung benutzt wurde. Der geringe S. 17 erwähnte Überschuß von NaCl ist dann in beiden Fällen annähernd gleich, und die Endreaktion ist dieselbe.

In dieser Weise ausgeführt, hat die Methode seit Gay-Lussac tatsächlich lange zur genauen Silberbestimmung gedient.

Handelt es sich nun aber um die Bestimmung von Chlornatrium, oder genauer von Chlorion, so kann hierzu nicht ohne weiteres die Silberlösung dienen, deren Gehalt an reinem Silber man kennt, d. h. man kann, wenn die Silberlösung z. B. 10,788 g Silber in 100 ccm enthält, und 20 ccm davon bei der Titration einer Chlornatriumlösung verbraucht werden, nicht schließen nach der Gleichung:

$$\underset{107{,}88\ Ag}{Ag\,NO_3} + \underset{35{,}46\ Cl}{Na\,Cl} = Ag\,Cl + Na\,NO_3,$$

daß sich verhält 107,88 g Ag : 35,46 g Cl = 20 . 0,10788 : x. Es ist ja, nach S. 17, zur vollständigen Fällung des Chlors ein geringer Überschuß an Silberlösung erforderlich, und es bleibt daher nichts anderes übrig als eine Lösung von chemisch reinem Chlornatrium von bekanntem Gehalt herzustellen und darauf die Silberlösung einzustellen.

Aus dem gegebenen Beispiele der Bestimmung des Silbers bzw. des Chlors ergibt sich die Berechtigung des von Mohr aufgestellten Grundsatzes; man soll die Stoffe womöglich mit den Stoffen selbst messen, mit anderen Worten, man soll den Stoff, den man mit einer Titerflüssigkeit bestimmen will, als Ursubstanz zur Einstellung der Titerflüssigkeit benutzen. Daß dies nicht in allen Fällen möglich und auch nicht immer nötig ist, wird sich bei Beschreibung der einzelnen Methoden zeigen.

Die im vorstehenden besprochenen Schwierigkeiten treten besonders bei den Fällungsanalysen auf und beruhen, wie gezeigt wurde, darauf, daß auch die gewöhnlich als unlöslich betrachteten Niederschläge nicht vollständig unlöslich sind. In manchen Fällen läßt sich eine solche Methode durch die Anwendung einer anderen Substanz als Titerflüssigkeit verbessern. So kann man z. B. für die maßanalytische Bestimmung des Silbers anstatt Chlornatrium eine Lösung von Bromwasserstoffsäure benutzen. Das Silberbromid ist etwa zehnmal weniger löslich als das Chlorid, und deshalb verläuft die Fällung in diesem Falle glatter.

Daß Fällungsmethoden nur auf solche Reaktionen gegründet werden können, die augenblicklich verlaufen, mit anderen Worten, daß nur Ionenreaktionen in betracht kommen, ergibt sich aus dem Prinzip der Maßanalyse von selbst. Die in der Gewichtsanalyse so sehr geschätzte Ausfällung der Phosphorsäure durch Molybdatlösung kann daher titrimetrisch nicht verwendet werden; sie erfordert zu lange Zeit zur vollständigen Abscheidung des Niederschlages und überdies einen großen Überschuß an Reagens.

Bei den Sättigungsanalysen S. 7 sowie bei den auf Oxydation oder Reduktion beruhenden Methoden S. 8 bestehen die erörterten Schwierigkeiten natürlich nicht, weil die Endreaktion nicht im Auftreten oder Verschwinden eines Niederschlages besteht.

Die Indicatoren.

Bei allen Sättigungsanalysen spielt die Hauptrolle der Indicator, in diesem Falle stets ein organischer Farbstoff, der die Eigenschaft besitzt, verschiedene Farbe zu zeigen — oder auch ganz entfärbt zu werden —, je nachdem die Flüssigkeit, in der er sich befindet, freie Säure oder freie Base, im Sinne der Ionentheorie also Wasserstoffion oder Hydroxylion enthält. Der am längsten bekannte und früher fast ausschließlich benutzte Farbstoff dieser Art ist der Lackmusfarbstoff, der durch Säuren rot, durch Basen blau gefärbt wird.

Man kann hier vor allem die Frage aufwerfen: was versteht man unter einer Säure und unter einer Base? Die gewöhnliche Definition heißt: Säuren sind Wasserstoffverbindungen, welche sauren Geschmack zeigen, blaue Lackmustinktur rot färben, in Berührung mit Magnesium Wasserstoff entwickeln und durch Einwirkung gewisser anderer, Basen genannter Stoffe diese Eigenschaften verlieren. Die Ionentheorie fügt noch hinzu: Säuren sind Wasserstoffverbindungen, die in wässriger Lösung Wasserstoffionen abspalten; hiernach gibt die Anwesenheit von Wasserstoffion in einer Lösung dieser den sauren Charakter.

Von all diesen Eigenschaften kommt für die Maßanalyse, nur das Verhalten der Stoffe bei ihrer Einwirkung auf Lackmus, oder allgemein auf die als Indicatoren benutzten Farbstoffe in betracht. Hiernach können alle Stoffe, welche scharfen Farbenumschlag in den Lösungen von Indicatoren hervorbringen, maßanalytisch nach den Methoden der Acidimetrie oder Alkalimetrie bestimmt werden.

Was die Indicatoren selbst anlangt, so sind auch diese entweder als schwache Säuren oder als schwache Basen zu betrachten. Diese Anschauung führt zur Aufstellung einer Theorie der Indicatoren, welche Aufschluß darüber gibt, warum in einzelnen Fällen der eine oder der andere Indicator vorzuziehen ist, und welche auch eine Erklärung

für die beobachteten Farbenumschläge gibt. Diese Theorie stützt sich auf folgende Sätze aus der Ionenlehre:

1. Starke Säuren und starke Basen sind in ihren Lösungen weitgehend dissoziiert; ihre Lösungen enthalten daher eine große Menge Wasserstoffionen, bzw. Hydroxylionen, z. B.:

$$H^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows HCl$$ [1]), Chlorwasserstoffsäure

$$OH' + K^{\cdot} \rightleftarrows KOH$$, Kaliumhydroxyd.

2. Schwache Säuren und schwache Basen sind wenig dissoziiert; ihre Lösungen enthalten nur eine geringe Menge Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen, z. B.:

$$H^{\cdot} + \bar{A}' \rightleftarrows H\bar{A}$$ [2]), Essigsäure,

$$OH' + NH_4^{\cdot} \rightleftarrows NH_4OH$$, Ammoniak.

3. Die Salze, welche schwache Säuren mit starken Basen bilden, sowie diejenigen, welche schwache Basen mit starken Säuren bilden, sind in ihren Lösungen weitgehend dissoziiert, z. B.:

$$K^{\cdot} + \bar{A}' \rightleftarrows K\bar{A}$$, Kaliumacetat,

$$NH_4^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows NH_4Cl$$, Ammoniumchlorid.

4. Die unter 3 genannten Salze erleiden in verdünnten Lösungen außer der elektrolytischen Dissoziation auch noch eine hydrolytische Spaltung; diese ist aber noch weitgehender in den Lösungen von Salzen, welche schwache Basen mit schwachen Säuren bilden. Solche Lösungen enthalten daher, außer einer nur geringen Menge der Kationen und Anionen des Salzes, einen großen Teil des Salzes in Form von undissoziierter Base und undissoziierter Säure, z. B.:

$$NH_4OH + H\overline{Ph} \rightleftarrows NH_4\overline{Ph} + H_2O$$, Ammonium-Phenolphthalein.

Ob die Dissoziation oder die Hydrolyse überwiegt, d. h. ob diese Lösungen die Eigenschaften der Ionen oder

---

1) Siehe Fußnote 2) S. 17.

2) Das Symbol $\bar{A}$ bedeutet Acetion, also die Gruppe $C_2H_3O_2$, die in der Essigsäure, $HC_2H_3O_2$, angenommen wird.

der undissoziierten Bestandteile zeigen, hängt von dem jeweiligen Gleichgewichtszustande ab. Ebenso wie die Dissoziation der unter 3 genannten Salze durch Zusatz von Kationen oder Anionen zurückgedrängt wird (vgl. Satz 5), kann hier die Hydrolyse durch Zusatz von Base oder Säure vermindert werden.

5. Kommen in einer Lösung Ionen zusammen, die eine schwach dissoziierte Verbindung bilden können, so vereinigen sie sich zu dieser Verbindung. Hieraus sowie aus dem folgenden ergibt sich, daß die an sich schon geringe Dissoziation der schwachen Säuren und der schwachen Basen noch verringert (zurückgedrängt) wird, wenn überschüssige Wasserstoffionen, bzw. überschüssige Hydroxylionen der Lösung zugesetzt werden. In einer Lösung der schwach dissoziierten Essigsäure, beispielsweise, besteht ein Gleichgewicht zwischen dem nicht dissoziierten Teile der Säure, $H\bar{A}$, und den Ionen, $H^{\cdot} + \bar{A}'$, des dissoziierten Teiles:

$$H^{\cdot} + \bar{A}' \rightleftarrows H\bar{A}.$$

Dieses Gleichgewicht wird durch das Massenwirkungsgesetz geregelt nach der Gleichung:

$$a . b = k . c,$$

worin **a** die Konzentration der Wasserstoffionen, **b** die der Acetionen und **c** die Konzentration der undissoziierte Essigsäuremoleküle bedeutet (vgl. S. 18). Dieses Gleichgewicht kann aber nicht bestehen bleiben, wenn durch Zusatz von stark dissoziierter Säure, z. B. von Salzsäure, überschüssige Wasserstoffionen hinzukommen:

$$H^{\cdot} + Cl' \leftrightarrows HCl.$$

Damit wieder Gleichgewicht herrsche, muß sich eine gewisse Menge Wasserstoffionen mit Acetionen, $\bar{A}'$, zu Essigsäuremolekülen vereinigen, mit anderen Worten, durch Zusatz der starken Säure wird die Dissoziation der schwachen zurückgedrängt.

Unter Zugrundelegung dieser Sätze wollen wir das Verhalten eines Indicators gegen Säuren und Basen be-

trachten. Das Phenolphthalein z. B. ist ein schwach saurer Indicator, dessen Lösung in verdünntem Alkohol farblos ist, durch Basen rot gefärbt, durch Säuren wieder farblos wird. Als schwache Säure ist die Verbindung nach Satz 2 nur wenig dissoziiert, ihre Lösung enthält nur wenig Wasserstoffionen, der größte Teil der Verbindung ist im undissoziierten Zustande vorhanden, also als Molekel, und da die Lösung farblos ist, so schließen wir, die Molekel des Phenolphthaleins ist ungefärbt. Der Dissoziationszustand wird durch das Schema (I) weiter unten veranschaulicht.

Fügen wir zu der farblosen Lösung der Substanz die Lösung einer starken Base, z. B. Kalilauge, so färbt sich die Lösung rot. Bezeichnen wir, der bequemeren Übersicht halber, die Zusammensetzung des Phenolphthaleins mit $H\overline{Ph}$, worin H den durch Metalle vertretbaren Wasserstoff, $\overline{Ph}$ den Säurerest darstellt, so deutet das Schema (I) den Zustand der Phenolphthaleinlösung vor Zusatz der Kalilauge an:

$$H^{\cdot} + \overline{Ph}' \rightleftarrows H\overline{Ph} \quad (I)$$

$$OH' + K^{\cdot} \rightleftarrows KOH \quad (II)$$

Fügen wir nun Kalilauge hinzu, deren Dissoziation durch das Schema (II) angedeutet wird, so ist die in Satz 5 enthaltene Bedingung erfüllt, d. h. es sind zu den wenigen Wasserstoffionen ($H^{\cdot}$) des Phenolphthaleins Hydroxylionen (OH') des Kaliumhydroxyds hinzugekommen, und da diese beiden Ionenarten das äußerst wenig dissoziierte Wasser bilden:

$$H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows HOH,$$

so verschwinden die Wasserstoffionen aus der Lösung. Hierdurch wird das in Schema (I) angedeutete Gleichgewicht gestört, und um es wieder herzustellen, müssen mehr Moleküle Phenolphthalein in Ionen dissoziieren, d. h. der durch die Pfeile angedeutete Prozeß verläuft in der Richtung des unteren Pfeiles, von rechts nach links, was zur Folge hat, daß die Menge der Phenolphthalein*ionen* $\overline{Ph}'$ vermehrt wird.

Da nun hierbei die Lösung rot gefärbt wird, so schließen wir daraus, daß die Farbe der Lösung dem Phenolphthalein-ion zuzuschreiben ist. Der Zustand der Lösung wird jetzt durch das Schema (III) veranschaulicht:

$$\left.\begin{array}{l} K^{\cdot} + \overline{Ph}' \rightleftarrows KP\overline{h} \\ OH' + K^{\cdot} \rightleftarrows KOH \end{array}\right. + H_2O \quad (III)$$

Dieses Schema besagt, infolge genügenden Zusatzes von Kalilauge ist sämtlicher Wasserstoff des Phenolphthaleins (I) vom Hydroxyl des Kaliumhydroxyds (II) zu Wasser gebunden worden, so daß an Stelle der schwachen, wenig dissoziierten Säure Phenolphthalein jetzt deren Kaliumsalz vorhanden ist, und dieses ist nach Satz 3 stark dissoziiert. Außerdem enthält die Lösung, da die Kalilauge im Überschuß zugesetzt wurde, einen großen Überschuß an Hydroxylionen.

Fügen wir nun zu der roten, alkalischen Lösung eine starke Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, so wird zunächst das überschüssige Alkali gesättigt nach dem Schema:

$$OH' + K^{\cdot} + H^{\cdot} + Cl' = K^{\cdot} + Cl' + H_2O,$$

oder einfacher:

$$OH' + H^{\cdot} = H_2O.$$

Es sind wieder Hydroxyl- und Wasserstoffionen zusammen gekommen, die nach Satz 5 Wasser bilden.

Ist schließlich Chlorwasserstoffsäure, also eine Menge Wasserstoffionen, im Überschuß vorhanden, so enthält die Lösung in diesen und in den Phenolphthaleinionen $\overline{Ph}'$ zwei Ionenarten, welche ebenfalls zu einer wenig dissoziierten Verbindung, dem schwach sauren Phenophthalein, zusammentreten können, was dann nach Satz 5 auch stattfindet:

$$K^{\cdot} + Ph' + H^{\cdot} + Cl' = K^{\cdot} + Cl' + H\overline{Ph},$$

oder einfacher:

$$Ph' + H^{\cdot} = H\overline{Ph}.$$

Da hierdurch Phenolphthaleinionen aus der Lösung verschwinden, so muß zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes in Schema (III):

$$K^{\cdot} + \overline{Ph}' \rightleftarrows K\overline{Ph}$$

der Prozeß von rechts nach links verlaufen, d. h. die geringe Menge von undissoziiertem Kalium-Phenolphthalein zerfällt nach und nach in Ionen, und die Phenolphthaleinionen vereinigen sich mit den im Überschuß vorhandenen Wasserstoffionen der Chlorwasserstoffsäure zu undissoziiertem Phenolphthalein. Das Ende der Reaktion besteht also in einer fast vollständigen Rückbildung der undissoziierten Phenolphthalein m o l e k e l, so daß wir wieder zu dem Schema (I)

$$H^{\cdot} + \overline{Ph}' \rightleftarrows H\overline{Ph}$$

und somit zu einer farblosen Lösung zurückgekommen sind. Was von den starken Säuren, wie HCl, gesagt wurde, gilt aber auch von den s c h w a c h e n, u. a. von den organischen Säuren; denn die schwachen Säuren sind dem äußerst schwach sauren Phenolphthalein gegenüber noch immer stark genug, um dessen Dissoziation so weit zurückzudrängen, daß Farblosigkeit eintritt.

Um nun aus den vorhergehenden theoretischen Erörterungen eine Nutzanwendung für die Praxis der Titration unter Anwendung von Phenolphthalein zu ziehen, müssen die Fragen beantwortet werden: 1. kann man den Gehalt irgend einer alkalischen, durch Phenolphthalein rot gefärbten Lösung mit einer beliebigen Säure, deren Titer bekannt ist, genau titrieren? und 2. kann man umgekehrt den Gehalt irgend einer mit Phenolphthalein versetzten sauren, also farblosen Lösung mit einer beliebigen alkalischen Titerflüssigkeit genau titrieren? Erfolgt im ersten Falle ein scharfer Umschlag in farblos und im zweiten Falle ein scharfer Umschlag in rot durch den kleinsten Überschuß von Titerflüssigkeit?

Es muß vorausgeschickt werden, daß man nur s t a r k e

Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, als Titerflüssigkeiten anwendet. Der Versuch zeigt, daß mit solchen Säuren starke Basen, wie Kalium- und Natriumhydroxyd sehr genau bestimmt werden können, Ammoniaklösung dagegen nicht. Die Theorie gibt die Erklärung dafür, die hier kurz zusammengefaßt werden möge. Nachdem die starke Base durch die Säure fast vollständig gesättigt worden ist, befinden sich in der Lösung noch die wenigen Kalium- und Phenolphthaleinionen, welche aus der Dissoziation des Phenolphthalein-Kaliums herrühren. Es bedarf alsdann nur einer sehr geringen Menge von Wasserstoffionen (Chlorwasserstoffsäure), um die wenigen Phenolphthaleinionen in undissoziiertes Phenolphthalein überzuführen, die Lösung also zu entfärben. (Daß übrigens in diesem Falle auch eine schwache Titersäure dieselbe Wirkung haben würde, ergibt sich aus S. 28.)

Gehört die zu titrierende Base jedoch zu den schwachen, z. B. Ammoniak, so bildet sich beim Zusatz des schwach sauren Phenolphthaleins das stark hydrolisierte Salz Phenolphthalein-Ammonium (S. 24, Satz 4). Daß die Lösung trotzdem rot gefärbt ist, rührt nach S. 25 von dem großen Überschuß an Ammoniak her, welcher die Hydrolyse zurückdrängt. Wird dieser Überschuß jedoch beim Titrieren von der Säure fortgenommen, so kommt man an einen Punkt, wo nicht mehr genügend Ammoniak vorhanden ist, um die Hydrolyse des Salzes zurückzudrängen, die Lösung enthält keine Phenolphthaleinionen mehr, sondern undissoziiertes, also farbloses Phenolphthalein, mit anderen Worten, die Entfärbung ist eingetreten, bevor noch alles Ammoniak durch die Titersäure gesättigt worden war.

Hieraus ergibt sich die Antwort auf die beiden Fragen. Phenolphthalein kann wohl zur Titration starker, nicht aber zur Titration schwacher Basen (NH_3) benutzt werden; da man es anderseits in der Hand hat, als basische Titerflüssigkeit starke Basen anzuwenden, so kann Phenolphthalein zur Titration sowohl starker wie schwacher Säuren dienen. Diese Sätze stehen mit der Erfahrung im Einklang.

Die Erfahrung hat nun weiter gelehrt, daß **Methylorange** ein guter Indicator bei der Titration nicht allein der starken, sondern auch der schwachen Basen ist. Unter der Voraussetzung, daß Methylorange eine mittelstarke Säure ist, erklärt sich seine Wirkung wie folgt. Die verdünnte Lösung des Farbstoffes ist rein gelb, die konzentriertere orange. Als mittelstarke Säure ist die Substanz in verdünnter Lösung schon merklich dissoziiert, die gelbe Farbe ist daher die Farbe des Methylorange**ions**:

$$H^{\cdot} + \overline{Me}' \rightleftarrows H\overline{Me}$$ [1]).

Die Dissoziation geht zurück, sowohl durch Zusatz eines der Ionen, z. B. von Wasserstoffion (beim Zusatz von Säure, vgl. S. 25, Satz 5), als auch durch Vermehrung der Konzentration der Lösung. Auf Zusatz einer **starken** Säure wird die Lösung des Methylorange rein rot gefärbt. Die rote Farbe kommt also der Molekel des Methylorange zu. Setzt man aber eine **schwache** Säure hinzu, so tritt kein Umschlag in rot ein, weil die schwache Säure zu wenig Wasserstoffionen in die Lösung bringt, um die Dissoziation des Methylorange genügend zurückzudrängen. Hieraus geht schon hervor, daß Methylorange zur Titration von schwachen Säuren ungeeignet ist.

In der konzentrierteren Lösung ist Methylorange zum Teil dissoziiert, die Lösung enthält sowohl gelbe Ionen als rote Moleküle, daher zeigt die Lösung die als Orange bezeichnete Mischfarbe.

Setzt man zu der gelben Lösung des Methylorange eine schwache Base, oder fügt man zu der Lösung einer schwachen Base (Ammoniak) einige Tropfen Methylorange, so bleibt im ersten Falle die Lösung gelb, im zweiten Falle färbt sie sich gelb, weil das mittelstark saure Methylorange auch mit schwachen Basen Salze bildet, die genügend dissoziiert sind, um die gelbe Farbe des Methylorangeions zu zeigen

1) Mit $\overline{Me}'$ soll ähnlich, wie S. 26, der Säurerest des Methylorange bezeichnet werden.

(was S. 24 Satz 3 für die starken Basen und Säuren gesagt wurde, gilt mit Einschränkung auch für die mittelstarken). Wird nun die gelb gefärbte Ammoniaklösung mit einer Säure titriert, die zu den starken gehört, so bleibt die gelbe Färbung bestehen, so lange, bis nur noch eine sehr geringe Menge von Ammoniak vorhanden ist; denn die bei Anwendung von Phenolphthalein zu früh eintretende entfärbende Wirkung der Hydrolyse (S. 29) kann hier nicht eintreten, weil das Salz Ammonium-Methylorange aus einer schwachen Base und einer mittelstarken Säure besteht. Der Farbenumschlag aus gelb in rot, also die vollständige Zurückdrängung der Dissoziation, die Bildung der Molekel des Methyloranges tritt erst ein, wenn tatsächlich ein Tropfen Säure als Überschuß hinzukommt.

Es ist also festzuhalten, daß Phenolphthalein zur Titration beliebiger Säuren, aber nur starker Basen, Methylorange dagegen zur Titration beliebiger Basen, aber nur starker Säuren geeignet ist. Im übrigen wird bei der Beschreibung der Methoden im einzelnen jedesmal auf den geeigneten Indicator hingewiesen werden.

Die vorhergehenden theoretischen Betrachtungen lassen sich auch auf andere Indicatoren anwenden, von denen die gebräuchlichsten hier näher beschrieben werden sollen. Die Indicatoren haben alle die Eigenschaft gemeinsam, daß ihre Ionen eine andere Farbe haben als ihre undissoziierten Molekeln; auf dieser Eigenschaft beruht, wie gezeigt wurde, die Verwendbarkeit eines Farbstoffes als Indicator[1]).

1) Nach dieser von Wilh. Ostwald aufgestellten Theorie steht der Farbenwechsel der Indicatoren in Zusammenhang mit der Acidität oder Basicität dieser Stoffe. In der neuesten Zeit macht sich eine andere Anschauung geltend; man betrachtet die Indicatoren als tautomere Verbindungen, d. h. als Körper, die im freien Zustande zwar nur eine bestimmte Konstitutionsformel haben, die jedoch zwei Reihen von Derivaten bilden können, für welche zwei verschiedene Konstitutionsformeln anzunehmen sind. Der Farbenwechsel steht danach im Zusammenhang mit der verschiedenen Konstitution, welche die Indicatoren in ihren Verbindungen mit Basen oder Säuren annehmen.

Daß nur solche Farbstoffe geeignet sind, die beim Übergang aus dem dissoziierten in den undissoziierten Zustand einen möglichst auffallenden Farbenwechsel zeigen, versteht sich von selbst.

Lackmustinktur.

Der Lackmus ist ein natürlicher Farbstoff, den man aus Orseilleflechten, namentlich aus verschiedenen Arten von *Roccella*, *Lecanora* und *Variolaria* darstellt, indem man sie mit Pottasche und Ammoniak zusammenbringt und das Gemisch längere Zeit gären läßt, bis es violett geworden ist. Alsdann setzt man gefaulten Harn, Kalk und Pottasche hinzu und läßt weiter gären, bis die Masse eine blaue Färbung angenommen hat, worauf man sie unter Zusatz von Kreide oder Gips verdickt und in kleine Würfel formt. In dieser Form kommt der Farbstoff in den Handel.

Obwohl die aus den Lackmuswürfeln darstellbare blaue Lackmustinktur als äußerst empfindlicher Indicator und auch in haltbarer Form jetzt im Handel vorkommt, mag es doch von Interesse sein, ihre Darstellung zu kennen.

Zieht man die Lackmuswürfel mit Wasser aus, so erhält man eine blaue Lösung, die gegen Säuren sehr unempfindlich ist; man muß eine ziemlich große Menge Säure zusetzen, ehe der Umschlag in rot erfolgt. Dies rührt einmal von einem großen Gehalt der Würfel an freiem Alkali, dann aber auch von der Gegenwart anderer Farbstoffe her, welche die Empfindlichkeit beeinträchtigen. Mohr [1]) hat zur Darstellung einer empfindlichen Lackmustinktur folgende Vorschrift gegeben.

Man kocht die nicht gepulverten Würfel drei- bis viermal mit ca. 85prozentigem Alkohol aus und filtriert; hierdurch werden störende Farbstoffe entfernt. Den Rückstand kocht man einmal mit Wasser aus und verwirft diesen Auszug, weil er die größte Menge des in Alkohol unlöslichen Alkalis

1) Friedrich Mohrs Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethoden, 7. Aufl. von A. Classen (1896).



(Pottasche) enthält. Alsdann kocht man mehrmals mit Wasser aus, bis der Rückstand nur noch blaßblau gefärbt ist, und läßt den aus unlöslichen Kalksalzen bestehenden Schlamm sich absetzen, ehe man filtriert, weil der feine Schlamm die Filter vollständig verstopfen würde. Das blaue Filtrat enthält aber noch immer Pottasche und besitzt deshalb noch nicht die erforderliche Empfindlichkeit. Diese erhält es, wenn man verdünnte Salzsäure so lange zutröpfelt, bis die Lösung eine violette Färbung angenommen hat und diese nach dem Fortkochen der freien Kohlensäure bestehen bleibt. Man erhält auf diese Weise eine Lackmustinktur, welche eine Mittelfarbe besitzt zwischen dem reinen Zwiebelrot der mit Säure versetzten und dem reinen Blau der mit Alkali versetzten Tinktur, und die auf Zusatz der geringsten Menge Säure oder Alkali diese Färbungen annimmt. Die Lösung ist im auffallenden Lichte blauviolett, im durchfallenden weinrot.

Außer dieser von Mohr angegebenen Vorschrift sind noch mehrere andere gebräuchlich, welche teils einfacher sind, teils eine noch größere Reinheit des Farbstoffs bezwecken.

B. Reinitzer[1]) erhitzt den klaren wässerigen Auszug der Lackmuswürfel zum Sieden, setzt tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzu, bis die Lösung die weinrote Farbe zeigt und diese sich auch nach 7 bis 8 Minuten dauerndem Sieden nicht mehr verändert. Dann läßt man abkühlen und setzt ungefähr das gleiche Volum Alkohol, der besseren Haltbarkeit wegen, hinzu. Bei diesem Verfahren werden also die fremden Farbstoffe nicht entfernt. W. Schäfer[2]) dampft den klaren wässerigen Auszug bis auf das Gewicht des angewandten Lackmus ein, fügt das dreifache Gewicht 90 prozentigen Alkohol hinzu und säuert mit Salzsäure stark an. Hierdurch wird der blaue Farbstoff, das Azolithmin, ausgeschieden. Nach zweitägigem Stehen

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1894, S. 548.

2) Apoth.-Ztg. 9, 839 (1894).

gießt man ab, wäscht den Farbstoff mit Alkohol und löst ihn unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak in dem $3^1/_2$fachen Gewicht des angewandten Lackmus an destilliertem Wasser. Die Lösung wird mit Salzsäure genau neutralisiert und mit dem zehnten Teil ihres Volums an Alkohol versetzt.

Die im Handel vorkommende Lackmustinktur ist infolge gewisser Zusätze unbegrenzt haltbar. Enthält sie solche Zusätze nicht, so entfärbt sie sich in verschlossener Flasche allmählich. Sie ist aber auch in rein wässeriger Lösung haltbar, wenn die Flasche nur mit einem losen Wattebausch verschlossen ist.

Die chemische Konstitution des Lackmus sowie sein Molekulargewicht sind noch nicht bekannt. Der Farbstoff ist wahrscheinlich mit dem in denselben Flechten vorkommenden Orcin verwandt. Sein Säurecharakter ist etwas stärker als der des Phenolphthaleins.

Das Hervorbringen des Farbenwechsels der Lackmustinktur sowie eines jeden anderen Indicators erfordert eine, wenn auch noch so kleine, meßbare Menge von Titersäure bzw. Titeralkali; denn jede Sättigungsanalyse besteht ja aus zwei Prozessen: zuerst wird so viel Titerflüssigkeit hinzugefügt, daß die angewandte Substanz gesättigt wird, dann aber noch die geringe Menge, welche nötig ist, um die zugesetzte Menge des sauren oder basischen Indicators zu sättigen und dadurch den Farbenwechsel hervorzubringen. Gesetzt, ein gewisses Volum Lackmustinktur erfordere — in großer Übertreibung — 0,1 ccm Titersäure für den Farbenumschlag in rot und 0,1 ccm Titeralkali für den Umschlag in blau, und man wollte eine Titersäure unter Anwendung von chemisch reinem Natriumcarbonat als Ursubstanz einstellen. Man löst 5 g der Soda in Wasser auf, fügt das oben genannte Volum Lackmustinktur hinzu, wodurch die Lösung blau gefärbt wird, und läßt aus der Bürette die Säure zufließen. Der Punkt, wo alle Soda eben gesättigt ist, läßt sich nicht erkennen, sondern man fährt mit dem Zusatz von Säure fort, bis Rötung eingetreten ist, und hat dann 0,1 ccm Säure mehr als theoretisch erforder-

lich ist, verbraucht, nämlich zur Sättigung der Lackmustinktur. Würde man nun später beim Gebrauch der so eingestellten Titersäure immer unter denselben Versuchsbedingungen arbeiten wie bei der Titerstellung, so käme dieser Fehler praktisch nicht in betracht. Man kann jedoch diesen kleinen Fehler ganz ausschalten, wenn man nach Mohrs Vorschlag einen Teil der Lackmustinktur mit Salzsäure eben zwiebelrot, den anderen Teil mit Lauge eben blau färbt und die zu titrierende Lösung mit der roten Tinktur versetzt, wenn die Titration mit Rötung endigen soll, mit der blauen dagegen, wenn sie mit Bläuung endigen soll.

Die Richtigkeit dieser Arbeitsweise ist leicht einzusehen. Nehmen wir der Einfachheit wegen an, die Säure, mit welcher die 5 g Soda bei dem obigen Versuche titriert werden sollen, hätte gerade die Konzentration, daß 50 ccm davon zur theoretischen Sättigung der Soda erforderlich wären. Setzt man nun von der roten Lackmustinktur ein Volum zur Sodalösung, welches 0,1 ccm Säure enthält (wodurch die Lösung blau gefärbt wird), so wird diese Säuremenge einen Teil der Soda sättigen, und der theoretische Sättigungspunkt der gesamten Soda wird erreicht sein, wenn 49,9 ccm Säure zugeflossen sind. In diesem Augenblicke hat die Lösung aber noch nicht die rote Färbung, sondern die neutrale angenommen, und es bedarf noch des Zusatzes von 0,1 ccm Säure, um den Umschlag in rot hervorzubringen, so daß man genau 50 ccm an der Bürette abliest. Dieselben Überlegungen gelten für die Benutzung der blau gefärbten Lackmustinktur, wenn es sich um die mit Bläuung endigende Titration einer Säure mit Titeralkali handelt.

Man kann nun fragen, verläuft eine Sättigungsanalyse unter allen Umständen glatt nach dem Reaktionsschema, oder sind dabei ähnliche Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, wie wir sie (S. 21) bei der Titration des Silbers mit Chlorid, und umgekehrt, kennen gelernt haben? Ein Beispiel diene zur Erläuterung.

Nach der Gleichung:

$$\underset{106}{Na_2CO_3} + \underset{2\,.\,36{,}47}{2\,HCl} = 2\,NaCl + H_2O + CO_2$$

entsprechen 2 . 36,47 g HCl genau 106 g Na_2CO_3. Man kann nun den Gehalt einer starken Salzsäure, beispielsweise auf gewichtsanalytischem Wege, bestimmen und die Säure so weit verdünnen, daß 1 Liter genau 36,47 g HCl enthält, daß also 100 ccm dieser Säure 5,3 g Na_2CO_3 entsprechen. Löst man alsdann 5,3 g chemisch reine Soda auf und setzt von der geröteten Lackmustinktur (s. oben) hinzu, so wird nach Verbrauch von 100 ccm Säure plus vielleicht einem Tropfen, der vernachlässigt werden kann, und nach dem Wegkochen des Kohlendioxyds, der Umschlag in rot eintreten.

Gewöhnlich geht man zur Einstellung der Säure nicht von der gewichtsanalytischen Bestimmung, sondern vom chemisch reinen Natriumcarbonat aus, d. h. man wägt 5,3 g davon ab, bestimmt den Verbrauch an starker Salzsäure und verdünnt wie vorhin so, daß 100 ccm der verdünnten Säure genau 5,3 g Soda neutralisieren. Die so hergestellte Titersäure würde bei der Gewichtsanalyse denselben Gehalt ergeben wie die erstere. Aus den beiden Versuchen geht hervor, daß die Sättigungsanalyse glatt nach der Gleichung S. 35 verläuft.

Nun kann man fragen: da die Sättigungs- oder Neutralisationsprozesse alle nach demselben Schema verlaufen, z. B.:

$$\underset{138{,}2}{K_2CO_3} + \underset{2\,.\,36{,}47}{2\,HCl} = 2\,KCl + H_2O + CO_2,$$

$$\underset{17{,}04\,NH_3}{NH_4OH} + \underset{36{,}47}{HCl} = NH_4Cl + H_2O \quad \text{u. a. m.},$$

kann man mit der auf Natriumcarbonat eingestellten Säure ebenso genau Kaliumcarbonat, Ammoniak u. a. titrieren? Die Erfahrung hat gelehrt, daß dies für das Kaliumsalz, sowie überhaupt für alle *starken* löslichen Basen der Fall ist; 100 ccm der obigen Salzsäure neutralisieren unter den-

selben Umständen genau $\frac{13,82\ g}{2}$ K_2CO_3, wie vorhin $\frac{10,6\ g}{2}$ Na_2CO_3.

Anders verhält es sich mit den schwachen Basen wie Ammoniak, Anilin u. a. Bei diesen tritt nicht allein die hydrolytische Spaltung des Indicatorsalzes ins Spiel (S. 29), sondern auch die hydrolytische Spaltung des Salzes, welches die schwache Base mit der starken Säure bildet. Denn setzen wir, nach Gleichung S. 36, zu 17,04 g Ammoniak (NH_3) die äquivalente Menge Salzsäure (36,47 g), so reagiert die Lösung gegen Lackmustinktur sauer, weil das Salz Chlorammonium zum Teil hydrolytisch gespalten ist und somit die Reaktion der infolge der Hydrolyse vorhandenen freien Salzsäure vorwaltet. Wenn wir also eine mit Lackmustinktur blau gefärbte Ammoniaklösung mit der nach S. 36 genau eingestellten Salzsäure titrieren, so tritt Farbenumschlag in rot ein, noch ehe die nach dem Verhältnis 17,04 NH_3 : 36,47 HCl erforderliche Menge Titersäure zugeflossen ist; würde man daher bei eintretendem Farbenumschlag die verbrauchte Säuremenge ablesen, und aus ihr die Ammoniakmenge berechnen, so fiele das Resultat zu niedrig aus. Man hätte in diesem Falle den Neutralitätspunkt bestimmt; was wir aber kennen wollen, ist der Äquivalenzpunkt, denn wir wollen ja die Ammoniakmenge aus der ihr äquivalenten Menge Salzsäure, die uns der Indicator anzeigen soll, berechnen. Diese beiden Punkte fallen bei der Einwirkung von starken Säuren auf starke Basen zusammen, aber nicht, wenn die Säure oder die Base schwach ist.

Man kann nun auf verschiedene Weise arbeiten, um doch zu einem richtigen Resultate zu gelangen. Man könnte erstens eine gewogene Menge von chemisch reinem Chlorammonium mit Natronlauge destillieren, das gesamte Ammoniak in Wasser auffangen und diese Lösung mit der Säure bis auf rot titrieren. Berechnet man aus der verbrauchten Säuremenge und der bekannten Ammoniakmenge den Titer der Säure, ausgedrückt in Ammoniak, so kann man mit

derselben Säure, wenn man unter ähnlichen Versuchsbedingungen arbeitet, den Gehalt einer beliebigen Ammoniakmenge bestimmen, und zwar mit Hilfe des Neutralitätspunktes. In diesem Falle hat man das S. 22 erwähnte Prinzip angewandt und das Ammoniak mit Ammoniak selbst gemessen. Man kann aber zweitens auch durch Anwendung eines weniger empfindlichen Indicators, z. B. des Methylorange, zum Ziele kommen, wie S. 30 gezeigt wurde.

Daß die maßanalytischen Methoden unter den erörterten Umständen einen mehr empirischen als wissenschaftlichen Charakter tragen, muß zugegeben werden. Dies tut aber ihrer Brauchbarkeit für die Praxis, für die sie übrigens seit ihrer Entstehung in der Hauptsache bestimmt waren, keinen Eintrag. Es fehlt indes in neuerer Zeit nicht an Versuchen, das Verhalten der Indicatoren, auf welches in letzter Linie alles ankommt, vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus zu untersuchen; es kann jedoch hier nur darauf hingewiesen werden.

Da, wie S. 13 erwähnt, der saure Charakter einer Lösung durch die Anwesenheit von Wasserstoffionen, der basische durch die Anwesenheit von Hydroxylionen bedingt ist, und da wir in einer theoretisch neutralen Flüssigkeit, z. B. im Wasser, gleiche Konzentrationen dieser beiden Ionenarten annehmen müssen, so wäre dahin zu streben, diesen Zustand bei den Methoden der Sättigungsanalysen herbeizuführen und seine Erkennung zu ermöglichen. Nun sind aber die Indicatoren selbst mehr oder weniger schwache Säuren oder Basen, die also ebenfalls Wasserstoff- bzw. Hydroxylion in die Lösung bringen. Das Problem besteht somit darin, die Konzentration der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen in einer zu titrierenden Lösung, speziell der schwachen Säuren und schwachen Basen zu ermitteln und aufgrund dieser Kenntnis den geeigneten Indicator zu wählen, mit dessen Hilfe die Neutralisation am vollständigsten zu erreichen ist. Mit dieser Frage hat sich u. a. E. Salm zum Teil im hiesigen Laboratorium beschäftigt, und es ist zu erwarten, daß die schon gewonnenen theoretischen Grund-

lagen zu praktischen Ergebnissen führen werden. Die einschlägigen Arbeiten sind in den unten[1]) angegebenen Abhandlungen niedergelegt, worin selbst wieder alle Literaturangaben für damit im Zusammenhang stehende Arbeiten von Friedenthal, Salessky, Fels u. a. enthalten sind.

Was die Anwendbarkeit der Lackmustinktur im allgemeinen anlangt, so ist zu bemerken, daß sie zur Titration von Hydroxyden der Alkalien und alkalischen Erden, sowie von Alkalisilicaten sehr geeignet ist, ebenso zur Bestimmung von Carbonaten der Alkalien, wobei jedoch das frei werdende Kohlendioxyd durch Kochen entfernt werden muß; denn die schwache Kohlensäure wirkt schon auf den Farbstoff ein unter Bildung einer violetten Mischfärbung. Schwefelwasserstoff zerstört den Farbstoff; daher können Alkalisulfide nur in der Weise unter Anwendung von Lackmus titriert werden, daß man die Lösung mit einem Überschuß von Titersäure kocht, bis aller Schwefelwasserstoff entfernt ist, und den Überschuß mit Titeralkali zurückmißt. Das Nähere folgt bei der Beschreibung der alkalimetrischen Methoden, wo auch die größere Empfindlichkeit des Lackmus bei gewöhnlicher Temperatur erwähnt ist.

Phenolphthalein.

Das Phenolphthalein entsteht durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Phenol und Schwefelsäure, wobei die Substitution des Sauerstoffs einer Carbonylgruppe durch zwei Phenolreste in folgender Weise stattfindet:

---

1) E. Salm, Die Bestimmung des H·-gehaltes einer Lösung mit Hilfe von Indicatoren, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 341 (1904); Colorimetrische Affinitätsmessungen, ibid. **12**, 99 (1906); Studien über Indicatoren, Zeitschr. f. physik. Chemie LVII, 471 (1906); E. Salm u. H. Friedenthal, Zur Kenntnis der acidimetrischen und alkalimetrischen Indicatoren, Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 125 (1907).

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + 2\,C_6H_5OH = C_6H_4\langle{}^{C\langle{}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH}}_{CO}\rangle O + H_2O$$

Phthalsäureanhydrid Phenol Phenolphthalein.

Die Substanz ist farblos, ebenso ihre Lösung in Alkohol; aber als schwache Säure bildet sie mit Alkalien rot gefärbte Salze:

$$C_6H_4\langle{}^{C\langle{}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH}}_{CO}\rangle O + 2KOH = C_6H_4\langle{}^{C\langle{}^{C_6H_4OK}_{C_6H_4OK}}_{CO}\rangle O + 2H_2O$$

Phenolphthalein Phenolphthaleinkalium.

Wie aus den Lehrbüchern der organischen Chemie zu ersehen ist, gehen die Ansichten über die Konstitution der Salze des Phenolphthaleins noch auseinander. Für die Zwecke der Analyse genügt das hier adoptierte einfache Reaktionsschema.

Die Lösung des Indicators soll 1 Teil Phenolphthalein in etwa 100 Teilen Alkohol enthalten, dessen Stärke von 60 bis 95% variieren kann. Ein bis zwei Tropfen zu 100 bis 125 ccm der zu titrierenden Lösung gesetzt, genügen. Eine größere Menge schadet indes nicht (vgl. Methylorange S. 43). Beim Zusatz der wenigen Tropfen der alkoholischen Lösung zu Wasser oder zu einer sauren Flüssigkeit tritt eine geringe Trübung auf, weil Phenolphthalein nur in alkalischer oder alkoholischer Flüssigkeit löslich ist. Dieses Verhalten ist in keiner Weise störend; denn endet die Operation mit Rötung, so verschwindet die Trübung; endet sie mit Entfärbung, so läßt sich diese trotz der Trübung doch scharf erkennen.

Über die Wirkungsweise des Phenolphthaleins und die daraus sich ergebende Anwendbarkeit ist S. 25ff. schon Eingehendes gesagt worden; es wird daher hier nur das Hauptsächliche in Erinnerung gebracht und, um weitere Wieder-

holungen zu vermeiden, auf die Einzelheiten bei der Acidi- und Alkalimetrie verwiesen.

Der Indicator ist brauchbar bei der Titration der Hydroxyde der Alkalien und der alkalischen Erden, also der starken Basen, nicht aber zur Titration des Ammoniaks und deshalb auch nicht der genannten starken Basen in Gegenwart von Ammoniumsalzen, weil in diesem Falle auch freies Ammoniak zugegen ist. Da die Bestimmung der Alkalicarbonate ebenso wichtig ist wie die der Alkalihydroxyde, und letztere sogar selten frei von Carbonaten sind, so verdient das Verhalten der Kohlensäure gegenüber dem Phenolphthalein ganz besondere Beachtung. Wird in einer durch Alkali rot gefärbten Lösung Kohlensäure frei, so tritt Entfärbung ein, gerade so wie durch andere schwache Säuren. Während Phenolphthalein gerade ein sehr guter Indicator zur Bestimmung der schwachen (sowie auch der starken) Säuren ist, wirkt die Kohlensäure meist störend, wenn es sich um alkalimetrische Bestimmungen handelt. Sie muß daher durch Kochen entfernt werden, wie dies auch bei Anwendung von Lackmus üblich ist. Das Nähere siehe bei der Bestimmung der Alkalicarbonate.

Die eigentümlichen Verhältnisse, welche bei der Titration von Phosphorsäure und Borsäure in Gegenwart von Phenolphthalein obwalten, werden ebenfalls bei der Beschreibung dieser Methoden erörtert. Die Anwendung des von v. Baeyer[1]) entdeckten Phenolphthaleins als Indicator stammt von E. Luck her[2]).

Methylorange.

Über den unter dem Namen „Methylorange“ als Indicator bekannten Farbstoff herrscht in der Literatur einige Verwirrung, zunächst in bezug auf seine chemische Natur,

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 658 (1871).
2) Zeitschr. f. anal. Chemie 16, 332 (1877).

dann aber auch demgemäß in bezug auf die Erklärung seines Verhaltens als Indicator; diese Verwirrung wird noch vermehrt durch die früher gebräuchlichen synonymen Bezeichnungen, von denen weiter unten die Rede ist. Die hier gegebene Darstellung folgt im wesentlichen den Angaben von G. Lunge, der den Indicator eingeführt hat [1]).

Die Muttersubstanz des Methylorange ist die Base Dimethylamidoazobenzol:

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - N(CH_3)_2,$$

die in alkoholischer Lösung durch Säuren rot, durch Basen gelb gefärbt wird.

Von diesem Körper leitet sich die Dimethylamidoazobenzolsulfosäure ab:

$$HSO_3 - C_6H_4 - N = N - C_6H_4 - N(CH_3)_2,$$

und diese Säure, sowie ihr leicht in Wasser lösliches Natriumsalz:

$$NaSO_3 - C_6H_4 - N = N - C_6H_4 - N(CH_3)_2$$

wurden beide von Lunge „Methylorange" genannt und geben beide die oben genannten Farbenumschläge. Lunge hat auch beide Körper mit gleichem Erfolge als Indicator angewandt. Wenn er die Anwendung der Sulfosäure vorzieht, so geschieht es, weil diese nicht verfälscht werden kann, ihr Natriumsalz aber zuweilen mit Dextrin verfälscht im Handel vorkommt und in dieser Form keine klaren Lösungen gibt. Aus den angegebenen Gründen braucht man sich also nicht darum zu kümmern, ob das als Indicator käufliche Methylorange die Sulfosäure oder ihr Natriumsalz oder auch die von anderen vorgeschlagene reine Base ist.

In der S. 30 gegebenen Erklärung für die Vorgänge, auf denen der Farbenumschlag beruht, wird dem Methylorange die Rolle einer mittelstarken Säure (im Gegensatz zu der äußerst schwachen Säure Phenolphthalein) zu-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1944 (1878); Chem. Industrie 4, 348 (1881).



geschrieben, und die dort gegebene Erklärung wird für das Verständnis der chemischen Vorgänge bei der Titration genügen, wobei den Erklärungen anderer Autoren, welche die Rotfärbung auf Bildung eines Salzes, die Gelbfärbung auf Freiwerden der Base zurückführen, die Berechtigung nicht abgesprochen werden soll.

Was nun die früher und zum Teil heute noch gebräuchlichen synonymen Bezeichnungen für den Indikator anlangt, so mag nur bemerkt werden, daß die besonders in der französischen analytischen Literatur vorkommenden Namen Poirriers Orange III und Helianthin gleichbedeutend mit dem deutschen Methylorange sind, einer Bezeichnung, die sich übrigens mehr und mehr auch in der ausländischen Literatur einbürgert [1]).

Man löst 1 g Methylorange in 1000 oder in 5000 ccm Wasser.

Für die Anwendung dieses Indikators sind vier allgemeine Regeln zu beobachten, die für Phenolphthalein nicht gelten: 1. die zu titrierende alkalische Lösung darf nur schwach gelb gefärbt erscheinen, wozu 1 bis 2 Tropfen der obigen starken Lösung genügen. Färbt man stärker, so erfolgt der Umschlag von gelb in rot nicht scharf, sondern es treten Mischfarben auf. 2. Die Titration darf nur in kalter Lösung ausgeführt werden, weil in heißer Lösung die vorhin erwähnten Mischfarben infolge von Hydrolyse ebenfalls auftreten. 3. Die zu titrierenden Lösungen sollen nicht zu verdünnt sein, weil die Empfindlichkeit mit zunehmender Verdünnung abnimmt. 4. Auch die Titerflüssigkeiten (alkalische oder saure) sollen zur Erzielung eines scharfen Farbenumschlages möglichst konzentriert, am besten normale (s. weiter unten) sein; Säuren oder Laugen, die schwächer als fünftelnormal sind, soll man nur ausnahmsweise verwenden.

---

1) Ob die Bezeichnungen Goldorange, Tropaeolin D, Dimethylanilinorange u. a. sich genau mit „Methylorange" decken, oder ob darunter Ammoniumsalze der Sulfosäure verstanden werden, kann hier unerörtert bleiben.



Die beiden Färbungen, welche dem entschieden alkalischen und dem entschieden sauren Charakter einer Lösung entsprechen, sind ein reines Hellgelb und ein reines Rot (Nelkenrot). Zwischen diesen liegt eine bräunliche Mischfärbung, die Lunge als „Übergangsfarbe" bezeichnet. Es ist unmöglich, solche Farbenunterschiede genau zu beschreiben, und es empfiehlt sich daher, sie durch den Augenschein kennen zu lernen. Man stellt zwei Büretten neben einander auf, füllt die eine mit Normal-Natronlauge, die andere mit Normal-Salzsäure (s. weiter unten) und gibt in ein Becherglas oder einen Kolben 100 ccm destilliertes Wasser, die man mit einem oder zwei Tropfen der Methylorangelösung (1 : 1000) schwach gelb färbt. Läßt man in diese Flüssigkeit einen Tropfen Salzsäure aus der Bürette fallen, so tritt beim Umschwenken die rein rote Färbung auf, falls das Methylorange rein ist. Sind mehr als höchstens zwei Tropfen erforderlich, so ist das Methylorange als untauglich zu verwerfen.

Zu dieser roten Flüssigkeit gibt man alsdann einen Tropfen Lauge aus der anderen Bürette und beobachtet beim Umschwenken den scharfen Umschlag in reines Gelb.

Dieser Farbenwechsel kann, wenn die beiden Büretten gleich große Tropfen liefern, beliebig wiederholt werden. Läßt man aber von einer der Titerflüssigkeiten einen halben oder anderthalben Tropfen, von der anderen einen Tropfen einfließen, so tritt die erwähnte „Übergangsfarbe" auf, die man noch sicherer erzielen kann, wenn man, nach Lunge, destilliertes Wasser mit gewaschenem Kohlendioxyd sättigt. Es ist dieses also speziell die Färbung, die man erhält, wenn man Carbonate in Lösungen von gewöhnlicher Temperatur mit Säure titriert, und sie kann, wenn man ein wenig darauf eingeübt ist, ebenso gut wie die rote als Endreaktion dienen; Lunge empfiehlt dies sogar, während andere nur die rein rote Färbung als Endreaktion gelten lassen. In jedem Falle aber läßt man, wenn man auf die Übergangsfarbe titriert, noch einen Tropfen Säure hinzufallen, der den Umschlag in rot hervorbringen muß, und zählt diesen

Tropfen nicht mit. Die Übergangsfarbe erscheint auch bei der Titration von Säuren mit Lauge, und es kann dem Gutdünken eines jeden überlassen bleiben, welche Färbung als Endreaktion gelten soll, vorausgesetzt, daß man konsequent verfährt und namentlich Titerstellung und Titration in derselben Weise ausführt.

Die Anwendbarkeit des Methyloranges erstreckt sich im allgemeinen auf die Bestimmung von löslichen Carbonaten, Hydrocarbonaten, Sulfiden, Silicaten, Boraten, Arseniten, fettsauren Salzen und überhaupt auf die Salze aller schwachen Säuren, insofern als man in den Lösungen dieser Salze die Base bestimmen kann gerade so gut, als ob die Base allein sich in Lösung befände. Die dabei durch die starke Titersäure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) in Freiheit gesetzten schwachen Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff u. a., wirken auf das Methylorange nicht ein, sondern der Farbenumschlag aus gelb in rot bzw. in die bräunliche Übergangsfarbe findet erst statt, wenn die ganze Menge der mit der schwachen Säure verbunden gewesenen Base durch die starke Säure gesättigt ist. In dieser Unempfindlichkeit liegt einer der Vorzüge des Methyloranges; denn man kann mit Hilfe dieses Indicators Alkalicarbonate (Soda u. a.) titrieren, ohne die frei gewordene Kohlensäure durch Kochen zu entfernen, was bei Lackmus und Phenolphthalein unbedingt erforderlich ist.

Daß auch die schwachen Basen, also namentlich Ammoniak, ferner organische Basen, wie Anilin u. a., unter Anwendung von Methylorange titriert werden können, wurde schon S. 31 erwähnt.

Was die Bestimmung der Säuren mit Hilfe von Methylorange anlangt, so können weder die vorerwähnten schwachen anorganischen, noch die organischen Säuren, überhaupt, also weder die starken, wie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, noch die schwachen, wie Essigsäure, unter Anwendung dieses Indicators titriert werden, weil dabei allmählicher Farbenübergang und die Endreaktion vor vollständiger Neutralisation durch die Titerlauge eintritt. Daher

können organische Säuren auch nicht als Titersäuren angewandt werden, also speziell keine Oxalsäure, die bei Benutzung von Lackmus vielfach als Titersäure dient.

Dagegen ist Methylorange sehr geeignet zur Titration der starken Mineralsäuren: Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, und diese Säuren können sogar mit annähernder Genauigkeit bestimmt werden, wenn sie sich in Lösungen im freien Zustande neben ihren Salzen mit Schwermetallen befinden, die an und für sich gegen Lackmus saure Reaktion zeigen, z. B. neben Aluminium-, Chromi-, Ferro-, Ferri-, Cupri- und Zinksalzen.

Das Verhalten des Methyloranges gegen mittelstarke zwei- und dreibasische Säuren, wie schweflige Säure, Phosphorsäure u. a., sowie das Verhalten gegen Aluminate wird an den betreffenden Stellen besprochen.

Lackmus, Phenolphthalein und Methylorange sind diejenigen Indicatoren, mit denen man in den meisten Fällen auskommt. Für besondere Fälle sind indes einige andere Indicatoren von Vorteil, und diese sind im folgenden kurz beschrieben.

Jodeosin.

Ähnlich wie Phenolphthalein aus Phthalsäureanhydrid und Phenol entsteht (S. 39), bildet sich durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin und Schwefelsäure der Farbstoff Resorcinphthalein oder Fluorescein unter Abspaltung von Wasser:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + 2\,C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}C_6H_3(OH)\\C_6H_3(OH)\end{matrix}\right\rangle O\\CO\end{matrix}\right\rangle O + 2\,H_2O$$

Phthalsäure-anhydrid — Resorcin — Resorcinphthalein oder Fluorescein

Durch Einwirkung von Brom auf Fluorescein entsteht Tetrabromresorcinphthalein oder Tetrabromfluorescein:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} C_6HBr_2(OH) \\ C_6HBr_2(OH) \end{array}\right\rangle O \\ \\ CO \end{array}\right\rangle O$$

Dieser Körper heißt auch Eosin.

Treten an die Stelle der 4 Atome Brom 4 Atome Jod, so haben wir die Konstitutionsformel des Jodeosins, welches also Tetrajodresorcinphthalein oder Tetrajodfluorescein ist.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} C_6HJ_2(OH) \\ C_6HJ_2(OH) \end{array}\right\rangle O \\ \\ CO \end{array}\right\rangle O$$

Im Handel heißt der Farbstoff auch Erythrosin.

Das Jodeosin ist der empfindlichste Indicator für Alkalien, mit welchen er, seiner mittelstark sauren Natur gemäß, Salze bildet, die sich in Wasser mit roter Farbe lösen. Der Indicator selbst ist in Äther löslich und wirkt deshalb auf eine alkalihaltige wässerige Flüssigkeit nur beim Schütteln, wonach sich die untere wässerige Schicht rosa bis rot gefärbt zeigt, während die Ätherschicht farblos ist. Säuert man an und schüttelt wieder, so wird das Jodeosinsalz zersetzt, die wässerige Schicht wird farblos, und der Äther färbt sich infolge der Aufnahme des Jodeosins schwach gelb.

Das Verfahren ist also umständlich, wegen des Ätherverbrauchs auch kostspielig und wird daher in der gewöhnlichen Alkalimetrie nicht angewandt. Aber als Reagens auf Spuren von Alkalien, wie sie z. B. bei der Einwirkung von Wasser auf Glas in Lösung gehen, leistet das Jodeosin gute Dienste. F. Mylius und F. Foerster[1]) haben bei ihrer Untersuchung über die Einwirkung des Wassers auf Glas und über die Beurteilung von Glasgefäßen zu chemischem Gebrauche diesen Indicator zuerst benutzt und sich zur

1) Zeitschr. f. anal. Chemie 31, 241 (1892).

Bestimmung der geringen Mengen in Lösung gegangenen Alkalis einer Titersäure bedient, die tausendstel-normal war (vgl. weiter unten); bei derart verdünnten Titerflüssigkeiten, die auch sonst wohl kaum gebraucht werden, versagen alle anderen Indicatoren. Die genannten Autoren benutzten auf 50 bis 100 ccm der zu titrierenden Lösung 10 bis 20 ccm einer ätherischen Jodeosinlösung, die nur 2 mg des Farbstoffs im Liter enthielt.

Jodeosin eignet sich gut zur Titration von Ammoniak und Alkaloiden. Sein sonstiges Verhalten ist von C. Glücksmann [1]) untersucht worden.

Lackmoid.

Dieser von M. C. Traub und C. Hock [2]) aus Resorcin dargestellte Indicator (ein Resorcinblau) leitet seinen Namen von der Eigenschaft ab, mit Säuren rote, mit Alkalien blaue Lösungen zu geben, ähnlich wie Lackmus. Er ist empfindlicher als Lackmus und gibt auch schärferen Farbenumschlag. O. Foerster, der die Reinigung und das Verhalten des Lackmoids eingehend studiert hat [3]), zieht diesen Indicator dem Lackmus besonders bei Titrationen in Gegenwart von Ammoniumsalzen vor, also bei Stickstoffbestimmungen. F. Jean [4]) hat die Anwendbarkeit hierzu bestätigt. J. Meßner [5]) empfiehlt ihn vor allen anderen zur Titration der Chinaalkaloide. Zur schnellen Ermittelung von sehr schwachen Reaktionen in Flüssigkeiten empfiehlt Foerster blaues Lackmuspapier, aber rotes Lackmoidpapier. Mit diesem läßt sich auch die Anwesenheit von Kaliummonochromat in einer Lösung von Dichromat nachweisen; Monochromat reagiert alkalisch, Dichromat neutral gegen Lackmoid. Bei künstlicher Beleuchtung erscheint

1) Chem. Centr.-Blatt 1902 I 1131, 1902 II 476, 538.
2) Ber. d. deutsch-chem. Ges. 17, 2615 (1884).
3) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1890, 163.
4) Ann. Chim. anal. appl. 9, 257 (1904).
5) Zeitschr. f. angew. Ch. 16, 444, 468 (1903).

blaues Lackmuspapier violett, blaues Lackmoidpapier rein blau.

Lackmoid ist unbrauchbar bei der Titration der Alkalien in Carbonaten, Sulfiden, Sulfiten, Nitriten, sowie bei der Titration organischer Säuren.

Rosolsäure (Corallin).

Dieser Farbstoff wird aus Rosanilin dargestellt. Es ist noch nicht ausgemacht, welcher der beiden nachstehenden Formeln seine Konstitution entspricht:

$$C\begin{cases} C_6H_3\langle^{CH_3}_{OH} \\ C_6H_4OH \\ C_6H_4 = O \end{cases} \quad \text{oder} \quad C\begin{cases} C_6H_3\langle^{CH_3}_{OH} \\ C_6H_4OH \\ O - C_6H_4 \end{cases}$$

Die Rosolsäure bildet rubinrote Krystalle oder grünliche, metallglänzende Blättchen, die sich in Alkalien mit roter Farbe lösen. Durch Säuren schlägt die Färbung in blaßgelb um. Zur Herstellung der Indicatorflüssigkeit löst man 0,5 g Rosolsäure in 50 ccm Alkohol und verdünnt mit 50 ccm Wasser. Allgemeine Vorzüge vor anderen Indicatoren hat die Rosolsäure nicht; in Gegenwart größerer Mengen von Ammoniumsalzen versagt sie. Sie wird nur in einigen besonderen Fällen angewandt, die später besprochen werden.

Reagenspapiere.

Die Lösungen der Indicatoren dienen meistens zu Titrationen, d. h. zu quantitativen Zwecken. Handelt es sich nur darum, die „Reaktion" einer Lösung festzustellen, so bedient man sich gewöhnlich der mit Indicatorlösung getränkten und getrockneten Reagenspapiere. Die Reaktion einer Lösung kann sauer, neutral oder alkalisch (basisch) sein; zur Erkennung der sauren Reaktion bedarf man eines Papieres, welches die Farbe besitzt, die der Indicator in

basischen Lösungen annimmt, und umgekehrt. Neutrale Reaktion erkennt man daran, daß beide Papiere in der Lösung unverändert bleiben.

Die Begriffe sauer, neutral und basisch sind aber nur relative, sie beziehen sich nur auf einen bestimmten Indicator. Der älteste Indicator ist der Lackmus, und so bezogen sich die Bezeichnungen „saure usw. Reaktion" früher nur auf das Verhalten gegen Lackmuspapier; dies gilt auch heute noch, wenn nichts Genaueres dabei angegeben wird.

Nach der älteren Nomenklatur bestand in vielen Fällen ein Widerspruch zwischen der Bezeichnung „saures, neutrales oder basisches" Salz und der Reaktion, welche die Lösung des Salzes wirklich gegen Lackmus zeigt. Legt man der Nomenklatur die stöchiometrischen Verhältnisse zugrunde, so wäre ein neutrales Salz ein solches, welches anstelle des gesamten vertretbaren Wasserstoffs der Säure, von der es sich ableitet, die äquivalente Menge Metall enthält. Die Lösungen vieler solcher Salze zeigen jedoch nicht neutrale Reaktion gegen Lackmus, sondern basische oder saure. Das von der Kohlensäure H_2CO_3 durch Ersatz der beiden H-Atome abgeleitete Natriumcarbonat Na_2CO_3 zeigt in seiner Lösung stark alkalische Reaktion, nicht allein gegen Lackmus, sondern gegen alle Indicatoren, während das in ähnlicher Weise von der Schwefelsäure H_2SO_4 abgeleitete Kupfersulfat $CuSO_4$ gegen Lackmus sauer reagierende Lösungen bildet.

Wird nur ein Teil des vertretbaren Wasserstoffs der Säure durch Metall ersetzt, so müßte man, vom theoretischen Gesichtspunkte aus, ein solches Salz als saures bezeichnen, z. B. $NaHCO_3$, obwohl die Lösung dieses Salzes gegen Lackmus ebenfalls schwach alkalisch reagiert; gegen Phenolphthalein reagiert die Lösung neutral. Derartige Beispiele ließen sich in großer Anzahl anführen; es sei nur noch an die drei Natriumsalze der Orthophosphorsäure H_3PO_4 erinnert: die Lösung des Salzes Na_3PO_4 reagiert alkalisch, die des Salzes Na_2HPO_4 schwach alkalisch, und die Lösung von

NaH_2PO_4 reagiert schwach sauer, in allen drei Fällen gegen Lackmus.

Allgemein beobachtet man, daß der Unterschied zwischen der Reaktion, welche gewisse Salzlösungen tatsächlich zeigen, und derjenigen, die man aufgrund der Zusammensetzung des Salzes erwarten sollte, sich bei solchen Salzen findet, die entweder ein starkes Kation und ein schwaches Anion ($K_2{}^{\cdot} CO_3{}''$), oder ein schwaches Kation und ein starkes Anion ($Cu^{\cdot\cdot} SO_4{}''$) haben, oder auch endlich bei solchen, deren beide Anionen schwach sind ($NH_4{}^{\cdot} C_2H_3O_2{}'$). Salze, deren beide Ionen zu den starken gehören, zeigen neutrale Reaktion, z. B. KCl, $NaNO_3$, $BaCl_2$ u. a.

Aus den genannten Tatsachen geht zunächst hervor, daß, wenn man die Ausdrücke „neutral, sauer und basisch“ zur Bezeichnung der verschiedenen Reihen von Salzen, die eine mehrbasische Säure bilden kann, beibehalten will, wie es wirklich geschieht, man die Definition nicht auf das Verhalten der Lösungen gegen Indicatoren, also nicht auf die „Reaktion“, sondern auf die Zusammensetzung der Salze gründen muß. Man bezeichnet daher als neutrale oder normale Salze solche, die anstelle des gesamten vertretbaren Wasserstoffs der Säure, von welcher sie sich ableiten, Metall enthalten, z. B. K_2SO_4. Saure Salze sind solche, bei welchen nur ein Teil des vertretbaren Wasserstoffs durch Metall ersetzt ist, z. B. $NaHSO_4$, und basische Salze sind solche, bei welchen ein Teil des Säurerestes durch Hydroxyl oder Sauerstoff ersetzt ist, z. B. $Pb(OH)NO_3$, SbOCl u. a.

Wie aber in der chemischen Nomenklatur überhaupt noch viele Willkür und Inkonsequenz herrscht, so sind auch für die drei genannten Reihen von Salzen verschiedene Benennungen gebräuchlich. Man bezeichnet beispielsweise die drei Orthophosphate Na_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4 als tertiäres, sekundäres, primäres Natriumphosphat, ferner als Tri-, Di- und Mononatriumphosphat. Durch die letztere Bezeichnung wird jedenfalls am besten ausgedrückt oder wenigstens angedeutet, wie wir uns die Salze zusammengesetzt denken.

Es war oben (S. 51) die Rede davon, daß alle Salze, außer denen, deren beide Ionen zu den starken gehören, saure oder alkalische Reaktion in ihren Lösungen zeigen. Die Ursache für diese Erscheinung liegt in der Hydrolyse; man versteht darunter die Einwirkung der Ionen des Wassers auf die schwachen Kationen und Anionen der gelösten Salze. Man schreibt dem Wasser die (ihrer Natur nach unbekannte) Kraft zu, die Moleküle der gelösten Elektrolyte (Säuren, Basen, Salze) in Ionen zu spalten (elektrolytische Dissoziation). Bei diesem Vorgang kommt die äußerst geringe Konzentration der Wasserstoffionen $H^{\cdot}$ und Hydroxylionen OH' des Wassers nicht in betracht, wenn die Ionen des Elektrolyten zu den starken gehören; denn wenn wir z. B. eine Reaktion zwischen den Ionen $K^{\cdot}$ und Cl' des KCl einerseits und den Ionen OH' und $H^{\cdot}$ des Wassers anderseits unter Bildung von KOH und HCl annehmen wollten, so wären doch diese neu gebildeten Elektrolyte, weil sie ebenso wie KCl stark dissoziiert sind, wieder in die Ionen $K^{\cdot}$ und OH', $H^{\cdot}$ und Cl' dissoziiert, so daß keine Änderung der Konzentration der vier vorhandenen Ionen möglich ist.

Betrachten wir dagegen die Lösung eines Elektrolyten mit ungleich starken Ionen, z. B. Na_2CO_3, welches in das starke Kation $Na^{\cdot}$ und das schwache Anion CO_3'' dissoziiert, so ist die Möglichkeit einer Reaktion zwischen diesen Ionen und den Ionen des Wassers gegeben; denn nach Satz 5, S. 25, tritt Verbindung zwischen den Ionen eines schwach dissoziierten Elektrolyten immer ein, wenn sich diese Ionen zusammenfinden. Es erfolgt somit folgende Reaktion:

$$2\,Na^{\cdot} + CO_3'' + 2H^{\cdot} + 2OH' \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + 2\,OH^{\cdot} + H_2CO_3,$$

d. h. es bildet sich die wenig dissoziierte Kohlensäure, H_2CO_3, und stark dissoziiertes NaOH, welchem die Lösung die alkalische Reaktion verdankt.

In ähnlicher Weise erklärt sich die saure Reaktion eines Salzes mit einem schwachen Kation und einem starken Anion, z. B. des Aluminiumsulfats:

$$2Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO_4'' + 3H^{\cdot} + 3\,OH' \rightleftarrows 2Al(OH)_3 + 3H^{\cdot} + 3\,SO_4''.$$

Hier bildet sich das schwach dissoziierte Aluminiumhydroxyd, und der saure Charakter der stark dissoziierten Schwefelsäure tritt in die Erscheinung.

Die Vorgänge der Hydrolyse kann man in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Auf Salze mit nur starken Ionen wirkt das Wasser praktisch nur dissoziierend ein; ihre Lösungen reagieren neutral (z. B. KCl, KNO_3, $BaCl_2$, K_2SO_4).

Auf Salze mit starken und schwachen oder nur schwachen Ionen wirkt das Wasser außer dissoziierend auch noch hydrolisierend ein, und zwar reagieren:

2. Lösungen von Salzen mit starkem Kation und schwachem Anion basisch (z. B. Na_2CO_3, KCN, $NaC_2H_3O_2$).

3. Lösungen von Salzen mit schwachem Kation und starkem Anion reagieren sauer (z. B. $CuCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$).

4. Lösungen von Salzen mit schwachem Kation und schwachem Anion reagieren, je nach Umständen basisch oder sauer.

Welche Rolle die Hydrolyse bei der Empfindlichkeit der Indicatoren spielt, wurde S. 24 erwähnt. Die maßanalytischen Methoden der Alkali- und Acidimetrie und ebenso die Indicatoren sind so gewählt, daß die Hydrolyse möglichst wenig ins Spiel tritt.

Oben wurde erwähnt, daß sich die Angabe der „Reaktion“ einer Lösung dem Übereinkommen gemäß nach wie vor auf Lackmuspapier bezieht, und daß gewisse Salzlösungen gegen verschiedene Indicatoren verschiedene Reaktion zeigen. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß es auch Lösungen gibt, die gleichzeitig gegen beide Farben, also gegen die saure und gegen die alkalische, eines Indicators reagieren; von diesen sagt man: sie zeigen a m p h o t e r e Reaktion, sie kommen für maßanalytische Bestimmungen nicht in betracht.

Reagenspapiere stellt sich heute ein Chemiker wohl kaum mehr selbst her; sie sind in gewünschter Empfindlichkeit käuflich. Allgemeine Regel ist, sie trocken, gut verschlossen und auf irgend eine Art vor Licht geschützt auf-

zubewahren, weil Feuchtigkeit, saure oder alkalische Dämpfe und Lichteinwirkung die Empfindlichkeit beeinträchtigen. Von der Empfindlichkeit überzeugt man sich leicht, indem man eine gemessene geringe Menge Titersäure bzw. Titeralkali zu einem großen abgemessenen Volum Wasser mischt und die Wirkung auf die Färbung des Papiers beobachtet.

Lackmuspapier (vgl. S. 32) wird als blaues zur Erkennung saurer, als rotes zur Erkennung alkalischer Reaktion benutzt, zuweilen auch als violettes (neutrales), das sowohl saure als auch basische Reaktion anzeigt. Als Ersatz dieses Papieres stellt die Chemische Fabrik Helfenberg nach einem Verfahren von K. Dietrich [1]) Reagenspapier her, auf welchem sich parallele Streifen von rotem und blauem Lackmusfarbstoff neben einander befinden, die durch einen dünnen Streifen von gegen Wasser undurchlässigem Stoff (Ceresin, Paraffin) von einander getrennt sind, so daß man durch eine Operation sofort erkennen kann, ob eine alkalische oder eine saure Lösung vorliegt. Die trennenden Streifen von Ceresin verhindern, daß die Farbstoffe ineinander laufen. Das zu diesem, „Duplitest" genannten, Reagenspapier verwandte Papier muß natürlich Schreibpapier sein, und die Farben sind nur auf einer Seite aufgetragen, während gewöhnliches Lackmuspapier sowohl aus Schreibpapier, einseitig gefärbt, als aus Filtrierpapier hergestellt wird. Letzteres hat den Vorteil, daß, wenn man einen Tropfen einer Lösung, die durch eine Suspension getrübt ist, darauf bringt, der feste Körper in der Mitte des Fleckens festgehalten wird, während die reine Lösung sich ausbreitet und die Reaktion am Rande der feuchten Stelle deutlicher hervortritt. In dem sich ausbreitenden Tropfen einer gefärbten Lösung tritt dabei häufig eine Trennung der Farbstoffe ein, so daß auch in diesem Falle der Farbenwechsel des Lackmus besser zu erkennen ist.

Lackmuspapier wird auch bei einzelnen alkalimetrischen Bestimmungen benutzt, wo Lackmustinktur nicht verwendet

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie 14, 1091 (1901).

werden kann, z. B. bei der Titration der Rohsoda (vom Leblancprozeß), wobei infolge des Gehaltes an Sulfiden der durch die Titersäure entwickelte Schwefelwasserstoff die Farbe der Tinktur zerstören würde.

Curcumapapier, wird dargestellt durch Tränken von Papierstreifen mit dem alkoholischen Extrakt der Curcumawurzel. Das gelbe Papier wird von alkalischen Flüssigkeiten gebräunt, dient aber hauptsächlich zum Nachweis der Borsäure, s. diese. Das Papier muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Methylorangepapier (vgl. S. 41), gelbes zur Erkennung saurer, rotes zur Erkennung alkalischer Reaktion; das gelbe wird hauptsächlich zum Nachweis von freien Mineralsäuren in an sich sauer reagierenden Salzlösungen, wie Kupfer-, Zink-, Aluminiumsulfat (vgl. S. 46), sowie auch in Essigsäure, benutzt.

Kongopapier, rotes wird durch Säuren blau, blaues durch Alkalien rot gefärbt. Es wurde früher sehr zum Nachweis freier Säuren in Lösungen sauer reagierender Salze empfohlen (s. vorhin bei Methylorangepapier), hat sich aber als wenig empfindlich gezeigt.

Phenolphthaleinpapier (vgl. S. 39) hat ebenfalls keine Vorzüge vor dem Lackmuspapier. Es müßte zur Erkennung alkalischer Reaktion weiß, zur Erkennung saurer Reaktion rot sein. Da die Entfärbung schon durch die Kohlensäure der Luft erfolgt, so findet es wenig Anwendung.

Über Lackmoidpapier und seine Anwendung wurde schon S. 48 das wichtigste gesagt.

Fluoresceinpapier. Der S. 46 erwähnte Farbstoff Fluorescein ist als Indicator entbehrlich. Seine wässerige Lösung (1 : 500) bildet in alkalischen Flüssigkeiten eine lebhaft grüne Fluorescenz, die durch Säuren verschwindet. H. Zellner[1]) benutzt den Farbstoff zur Herstellung eines gegen Alkalien, namentlich gegen Spuren von Ammoniak äußerst empfindlichen Reagenspapiers, indem er Papier zu-

---

1) Pharm. Ztg. 46, 592 (1901).

nächst mit einem neutralen schwarzen Farbstoff überzieht und auf diesen eine mit einer alkoholischen Lacklösung emulgierte Fluoresceinlösung aufträgt. Mit den genannten Flüssigkeiten in Berührung, zeigt das Papier eine auf dem dunklen Untergrund besonders scharf hervortretende Fluorescenz.

Meßgeräte.

Allen Berechnungen in der Maßanalyse liegen richtig gemessene Flüssigkeitsvolume zugrunde. Der Besitz richtig geeichter Meßgeräte sowie die Fertigkeit, Flüssigkeitsvolume mit Hilfe derselben richtig abzumessen, sind daher Hauptbedingungen für die Erzielung genauer Analysenresultate. Während bei der Gewichtsanalyse eine gute Wage, deren Richtigkeit und Empfindlichkeit leicht kontrollierbar sind, das einzige nötige Präzisionsinstrument ist, und die Grundlage zu den Berechnungen der Gewichtssatz bildet, der, selbst wenn er unrichtig sein sollte, durch leicht zu bestimmende Korrektur brauchbar gemacht werden kann, bedarf man bei der Maßanalyse einer großen Anzahl der verschiedensten Glasgeräte für die Messungen. Es ist heute leicht, sich Glasgeräte zu verschaffen, für deren Genauigkeit der darauf gedruckte Stempel der staatlichen Eichungskommission bürgt. Dennoch ist es jedem Analytiker anzuempfehlen, sich nicht allein mit den Genauigkeitsgrenzen der Eichung, sondern auch mit den Methoden vertraut zu machen, die Geräte selbst zu kontrollieren. Diesen Gegenständen sind die folgenden Ausführungen gewidmet.

Streitfragen über die rechnerischen Grundlagen der Analyse hat es in der Gewichtsanalyse sowie in der Maßanalyse im Laufe der Zeit geben müssen, so oft die theoretischen Ansichten in der allgemeinen Chemie eine Änderung erfuhren; so hielten die Anhänger der alten Äquivalentgewichte an deren Gebrauch fest, als die Atomgewichte sich mehr und mehr einzubürgern begannen; die dualistische Schreibweise der Formeln erhielt sich lange neben der neueren unitarischen, und in allerneuester Zeit hat die Streitfrage,

ob H = 1 oder O = 16, keinen Zweig der Chemie so nahe berührt, wie die Analyse, und hier war es gerade die Maßanalyse, welche sich am meisten gegen die Grundlage O = 16 gesträubt hat. Ein Streit jedoch, der, wie es scheint, noch weit von seiner Erledigung entfernt ist, dreht sich um die Frage: *soll das sogenannte Mohrsche Liter oder das wirkliche Liter die Grundlage der Maßanalyse bilden?* Diese Frage ist von grundlegender Bedeutung für die Ausmessung der Meßgefäße.

F. Mohr, der sich um die Ausbildung der Maßanalyse die größten Verdienste erworben hat, hat die einfachen rechnerischen Verhältnisse, welche im metrischen Maß- und Gewichtssystem zwischen Gewicht und Volum bestehen, zur Grundlage des wissenschaftlichen Systems der Maßanalyse gemacht, ist dabei aber zugunsten der Bequemlichkeit für die Praxis von dem strengen Verhältnis in folgender Weise abgewichen.

Sehen wir zuerst zu, wie man nach Mohr das Volum eines Liters Wasser mit Hilfe einer gewöhnlichen Laboratoriumswage und eines Kilogrammgewichtes aus Messing bestimmt. Man stellt den Fig. 1 S. 75 abgebildeten, vollständig trockenen Kolben und das Kilogrammstück auf die eine Wagschale, einen ähnlichen Kolben auf die andere Schale und füllt in diesen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, bis Gleichgewicht herrscht. Alsdann nimmt man das Kilogrammstück von der Schale und füllt in den auszumessenden Kolben destilliertes Wasser von 17,5° C, bis wieder Gleichgewicht hergestellt ist[1]).

Wäre die Temperatur von 17,5° C während der Wägung unverändert geblieben, so würde der Meniscus im Halse des Kolbens jetzt genau das Volum Wasser von 17,5° angeben,

---

1) Diese Art der Wägung, wobei man das Gewichtstück und den zu wägenden Gegenstand auf dieselbe Wagschale bringt (Substitutions- oder Tariermethode), rührt bekanntlich von Borda her und schaltet die Fehler aus, die durch eine etwaige Ungleichheit der Hebelsarme des Wagebalkens und eine Ungleichheit der Gewichte der Wagschalen verursacht werden könnten.

welches dem angewandten Kilogrammstück in der Luft das Gleichgewicht hält, und das ist, was Mohr bezweckt. Da aber die Temperatur des Wassers je nach der Temperatur der Umgebung während der Wägung gesunken oder gestiegen sein kann, der Meniscus also ein zu geringes oder zu großes Volum anzeigen würde, so muß man das Wasser in dem Kolben wieder auf die Temperatur von 17,5° zurückführen.

Zu diesem Zweck nimmt man den Kolben von der Wage, verschließt ihn mit einem Kork, durch welchen ein dünnes Thermometer bis in das Wasser hinein geführt ist, und bringt die Temperatur durch Einsetzen in warmes oder kaltes Wasser und Schütteln des Kolbens genau wieder auf die Temperatur von 17,5° C (Thermometer und Kork müssen vor dem Einsetzen mit destilliertem Wasser befeuchtet werden). Man setzt schließlich den abgetrockneten Kolben nach Entfernung des Korkes und des Thermometers noch einmal auf die Wage und überzeugt sich, daß das Gewicht unverändert geblieben ist.

Es bleibt nun noch übrig, den Stand des Meniscus mit der üblichen Vorsicht durch einen Strich auf dem Kolbenhalse zu bezeichnen, und man hat einen Literkolben, der das sogenannte Mohrsche Liter enthält, d. h. das Volum Wasser von 17,5° C, welches einem Kilogrammgewichtstück aus Messing in der Luft das Gleichgewicht hält. Die Graduierung aller übrigen in der Maßanalyse gebräuchlichen Meßgeräte bezog sich früher nur auf dieses Volum.

Dieses Litervolum ist, wie leicht erkenntlich, nicht identisch mit dem wahren Liter, welches sich vom Kilogramm nach folgender Definition ableitet[1]):

---

1) Ursprünglich wurde bekanntlich das Volum des Kubikzentimeters, also auch des Liters, vom Meter abgeleitet, und vom Gewicht der Volumeinheit Wasser das Kilogramm; nachdem aber einmal das Kilogramm in Form eines Platingewichtstückes in den französischen Staatsarchiven niedergelegt worden war, diente dieses und seine Kopien als Urmaß für die Herstellung der Meßgeräte, sowohl im gewöhnlichen Leben wie in den Laboratorien.

Das Liter ist der Raum, den die Masse eines Kilogramm reinen Wassers größter Dichte einnimmt[1]).

Es wurden auch von anfang an, namentlich von R. Fresenius, Bedenken gegen die von Mohr willkürlich vorgenommene Festsetzung des Liters geäußert, obschon man nicht leugnen konnte, daß sie für die Laboratoriumspraxis äußerst bequem war. Diese Erkentnnis hat dann auch dem Mohrschen Liter allgemeine Anerkennung verschafft, und u. a. hat Fresenius selbst dieses Liter später adoptiert. Nun haben sich aber gerade in der neuesten Zeit, welche allgemein zugunsten wissenschaftlicher Genauigkeit keine anderen Rücksichten, seien es pädagogische seien es praktische Bequemlichkeiten (Grundlagen der Atomgewichte!), mehr gelten läßt, die Bedenken gegen die Anwendung des Mohrschen Liters vermehrt, und es erscheint daher angezeigt, den Unterschied zwischen dem Mohrschen und dem wahren Liter, dessen allgemeine Annahme man anstrebt, zahlenmäßig darzulegen.

Denken wir uns, von der praktischen Ausführbarkeit abgesehen, auf einer im luftleeren Raume befindlichen Wage auf der einen Schale das Platinkilogramm (plus der nötigen Tara), auf der anderen einen mit Wasser größter Dichte (4° C) beschickten Glaskolben im Gleichgewicht, so stellt dieses Wasservolum der Definition gemäß das wahre Liter dar. Stellen wir jetzt die Verbindung des Wagenraumes mit der Luft her, so kann wegen der verschiedenen Volume, die das Wasser und das Platinstück einnehmen, Gleichgewicht nicht mehr herrschen. Jede der beiden Massen verliert unter der Wirkung des Auftriebes so viel an Gewicht, als das Gewicht der durch sie verdrängten Luft beträgt, und da das Volum des Wassers größer ist als das des Platinstückes, so verliert das Wasser mehr an Gewicht als das Platin; infolgedessen sinkt die Schale mit dem Platinstück. Wir müssen daher, wenn wir das Gleichgewicht in

1) Mitteilungen der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission. 3. Reihe, Berlin, 14. März 1908, Nr. 1, S. 6.



der Luft herstellen wollen, mehr Wasser in den Kolben bringen, und zwar eine Menge, die sich aus folgender Rechnung ergibt.

Wir nehmen zunächst an, die Temperatur der Luft wäre 4° C; 1 ccm Luft von dieser Temperatur wiegt 0,001274 g, somit wiegt das von 1000 ccm Wasser verdrängte Luftvolum 1,274 g und das vom Platinstück (welches einen Raum von 48,4 ccm einnimmt) verdrängte Luftvolum $48{,}4 \times 0{,}001274\,g = 0{,}0616\,g$. Die Differenz $1{,}274\,g - 0{,}0616\,g = 1{,}2124\,g$ stellt den Gewichtsverlust dar, den das Wasser beim Einbringen in die Luft erlitten hat, und wir müßten daher noch 1,2124 g Wasser von 4° C in den Kolben bringen, um Gleichgewicht zu haben.

Wollten wir also einen Literkolben durch Wägen von Wasser von 4° C mit dem Platinkilogramm in Luft von 4° C ausmessen, so enthielte der Kolben nach eingetretenem Gleichgewicht 1,2124 g oder ebenso viele Kubizentimeter Wasser zuviel. Die Messung wird aber richtig, wenn wir auf die Schale neben den Kolben 1,2124 g Gewicht legen und alsdann unter den angegebenen Versuchsbedingungen Wasser bis zur Erreichung des Gleichgewichts einfüllen.

Nun wägen wir aber nicht mit einem Gewichtstück aus Platin von 1 kg, sondern mit einem solchen aus Messing, dessen spezifisches Gewicht wir rund zu 8,26 annehmen können. Wir setzen auch voraus, daß dieses Messinggewicht mit dem Platingewicht im Vakuum verglichen und als richtig befunden wurde.

Wenn wir jetzt den vorhin unter Benutzung des Platingewichtes angestellten Versuch mit dem Messinggewicht ausführen, also zuerst annehmen, im Vakuum herrsche zwischen dem Wasser von 4° und dem Messingstück Gleichgewicht, dann aber, nach Zutritt der Luft annehmen, das Wasser und die Luft haben die Temperatur 17° angenommen, so wird die Schale mit dem Messinggewicht wieder infolge des verschieden starken Auftriebes (wie beim Versuch vorhin) sinken, aber die zur Herstellung des Gleichgewichts anzubringende Korrektion setzt sich jetzt aus zwei Daten zusammen:

Beim Versuch bei 4° hatte das Wasser im Vakuum und in der Luft dasselbe Volum (aus welchem das Gewicht der verdrängten Luft berechnet wurde), jetzt aber ist das Volum des Wassers, infolge der Ausdehnung des Wassers durch die Temperaturerhöhung von 4° auf 17°, gewachsen; die Tabelle von Rossetti gibt das Volum Wasser bei 17° C zu 1001,160 ccm an, wenn das Volum bei 4° als Einheit genommen wird. Das Volum des Messingstückes berechnet sich zu $\frac{1000}{8{,}26} = 121$ ccm. Wir haben also zur Berechnung des Auftriebüberschusses für das Wasser die Gewichte der beiden Volume Luft von 17° zu berechnen und ihre Differenz zu bilden (ähnlich wie S. 60):

1000 ccm Luft von 17° wiegen 1,217 g;

1001,16 ccm Luft von 17°
wiegen also . . . . . 1,00116 × 1,217 g = 1,2184 g
121 ccm Luft von 17° wiegen
also . . . . 0,121 × 1,217 g = 0,1472 g
Das Wasser verliert also scheinbar an Gewicht
die Differenz . . . . 1,0712 g

Wenn man daher dem Messinggewicht das Gleichgewicht mit Wasser von 17° in der Luft halten wollte, so müßte man 1,07 g Wasser mehr in den Kolben geben, als er im Vakuum zur Erzielung von Gleichgewicht enthält. Nun will man aber dieses Volum Wasser (im Vakuum) als das wahre haben; deshalb fügt man beim Wägen in der Luft nicht 1,07 g Wasser hinzu, sondern man legt 1,07 g als Gewichtstück neben dem Kolben auf die Wagschale. Dieses ist die eine für den Luftauftrieb anzubringende Korrektion.

Was die zweite Korrektion anlangt, so haben wir vorhin gesehen, daß durch die Erwärmung des Wassers von 4° auf 17° das Volum, welches im Vakuum richtig 1000 ccm war, auf 1001,16 ccm anwächst. Man müßte daher, nach erzieltem Gleichgewicht in der Luft, noch 1001,16 ccm — 1000 ccm = 1,16 ccm Wasser aus dem Kolben heraus-

nehmen, um richtig 1000 ccm Wasser zu haben. Anstatt aber dieses Wasservolum von 1,16 ccm herauszumessen, ist es einfacher, noch weitere 1,16 g in Gewichtstücken neben den Kolben zu legen, so daß man also in Summe 1,07 + 1,16 = 2,23 g neben den Kolben legen muß, um nach in der Luft eingestelltem Gleichgewicht zwischen dem Messingkilogramm und dem Wasser von 17° 1000 ccm oder das wahre Liter am Meniscus ablesen zu können.

Um also zu wiederholen: will man einen Literkolben nach dem Mohrschen Liter eichen, so verfährt man, wie S. 57 beschrieben wurde. Will man aber dem Kolben das Maß des wahren Liters geben, so ist als einzige Abänderung des Verfahrens die zu machen, daß man, nach Wegnahme des Kilogrammstückes, an dessen Stelle 2,2 g in Gewichtstücken legt und dann den Kolben mit Wasser von 17 oder 17,5° füllt und im übrigen, wie S. 57 ff. angegeben, verfährt. Handelt es sich um Ausmessung eines 500 ccm-Kolbens, so legt man 1,1 g, für 100 ccm 0,22 g usw. auf.

Es muß hier bemerkt werden, daß die im vorhergehenden berechnete Zahl 2,2 durch Anbringung der allergewöhnlichsten Korrektionen erhalten wurde; die Rechnungen sollen nur einen allgemeinen Begriff von dem Korrektionsverfahren geben. Für die Bedürfnisse der Praxis genügt jedoch der angegebene Wert. Um mit dessen Hilfe ein in Kubikzentimetern nach Mohrschem Maß gemessenes Volum in wahren Kubikzentimetern auszudrücken, multipliziert man die nach Mohr gemessene Zahl der Kubikzentimeter mit 1,0022; denn das Mohrsche Liter ist, wie gezeigt wurde, um 2,2 ccm größer als das wahre Liter. Genaueres über diese Frage findet sich S. 65 ff.

Es darf nicht vergessen werden, daß seit dem Hineintragen dieser Neuerung in die Praxis Vorsicht beim Gebrauche der von den Händlern bezogenen Meßgeräte geboten ist. Bei ein und derselben Arbeit dürfen jedenfalls nur Meßgeräte benutzt werden, die alle nach demselben System geeicht sind. Ob denselben das Mohrsche oder das wahre Liter zugrunde liegt, ist gleichgültig, aber

über die Gleichartigkeit der Ausmessung darf kein Zweifel herrschen.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf Meßkolben, die nach dem „wahren Liter" eingerichtet sind; daran schließen sich einige Auszüge aus den gesetzlichen Eichvorschriften.

Hat man einen Kolben, der von der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission (K. N. E. K.) in Berlin geeicht ist, welcher also mit dem Eichstempel nebst Reichsadler[1]) versehen ist, und die Bezeichnung, z. B. 1000 ccm, E + 15° C trägt, so kann man zwei Fragen stellen: 1. was bedeutet die letztgenannte Bezeichnung? 2. wie kann man den Kolben selbst auf Richtigkeit prüfen?

ad. 1. Die K. N. E. K. läßt zur Eichung nur solche Meßgefäße zu, die sich auf das „wahre Liter" beziehen; sie definiert (loc. cit. S. 6): „Die Maßeinheit bildet das Liter, das ist der Raum, den die Masse eines Kilogramm reinen Wassers größter Dichte einnimmt. Ihr an Größe gleichgeachtet[2]) ist das Kubikdezimeter."

---

1) Mitteilungen der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission 3. Reihe, Berlin, 14. März 1908. Nr. 1. S. 10.

2) Gewöhnlich macht man keinen Unterschied zwischen der aus der Masse eines Kilogramm reinen Wassers hergeleiteten Raumgröße und dem Rauminhalt eines Würfels von 1 dcm Seitenlänge. Der Zusatz „gleichgeachtet" kann daher zu Mißverständnissen Anlaß geben. Hierzu bemerkt W. Schloesser (Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 969) folgendes: „Diese Einschränkung (in der Definition) war insofern erforderlich, als in der Tat zwischen den beiden genannten Größen: dem aus der Längeneinheit abgeleiteten Kubikzentimeter und dem auf der Masseneinheit beruhenden Milliliter ein Unterschied besteht, den zahlengemäß mit Sicherheit festzustellen allerdings noch nicht gelungen ist. Doch folgt aus den neuesten, im internationalen Maß- und Gewichtsbureau in Paris angestellten Untersuchungen, daß das Liter einen etwas — anscheinend ca 50 cmm — größeren Raum einnimmt, als das Kubikdezimeter. Der Physiker pflegt seit langem zwischen Kubikzentimeter und Milliliter zu unterscheiden. Da aber dieser Unterschied in chemischen Kreisen im allgemeinen nicht gemacht zu werden pflegt, so hat die K. N. E. K. statt des richtigeren Milliliters den verbreiteteren Ausdruck Kubik-

Unter Zugrundelegung dieser Definition ist die Bezeichnung des Kolbens so zu verstehen: Wenn der Kolben die Temperatur von + 15° C hat (z. B. in Luft von 15°), so umfaßt seine Innenwand (bis zur Marke) denselben Raum, den 1 kg Wasser von 4° im Vakuum einnehmen würde, somit das „wahre Liter". Füllt man also den Kolben mit Wasser von 15°, oder bringt man eine lösliche Substanz in den Kolben, löst sie durch Zusatz von Wasser, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und sorgt dafür, daß die Lösung 15° C hat, wobei in beiden Fällen auch der Kolben die Temperatur von 15° hat, so nimmt sowohl das reine Wasser wie die Lösung den Raum eines „wahren Liters" ein. Nehmen wir an, der Kolben sei bei der Eichung richtig befunden worden, so gibt er beim Gebrauche nur dann das „wahre Liter", wenn die eingefüllten Flüssigkeiten die Normaltemperatur von 15° C haben. Diese Normaltemperatur muß daher bei Herstellung eines „wahren Liters" einer Lösung eingehalten werden; denn besitzt die im Kolben enthaltene Lösung, und somit auch der Kolben, eine höhere Temperatur als 15° C, so ist das Volum infolge der Ausdehnung des Glases größer, und umgekehrt kleiner bei einer Temperatur unter 15°. (Wäre eine andere Normaltemperatur auf dem Kolben bezeichnet, so würde das Gesagte für diese Temperatur gelten.) Beim Gebrauche des Kolbens ist somit nur eine Versuchsbedingung einzuhalten, und diese besteht darin, daß die eingefüllte Flüssigkeit im Augenblicke der Einstellung auf die Marke die Temperatur + 15° C, oder allgemein, die auf dem Kolben bezeichnete Normaltemperatur hat.

ad. 2. Will man jedoch mit der Wage prüfen, ob der Kolben seiner Bezeichnung genau entspricht, so kommt eine ganze Anzahl von Versuchsbedingungen in betracht.

---

zentimeter beibehalten. Sachlich wird hierdurch natürlich nichts geändert. Denn das Maß, welches bei chemischen Messungen gebraucht und Kubikzentimeter genannt und unter dieser Bezeichnung auch geeicht wird, ist in Wirklichkeit das Milliliter."



Der einfachste Fall ist der, daß man den Kolben mit Wasser von 15° füllt, dafür sorgt, daß die Zimmerluft 15° hat und ihn dann in der S. 62 beschriebenen Art und Weise wägt, wobei ein Zulagegewicht nötig ist, welches in diesem Falle einen anderen Wert hat als 2,23 g (welches S. 62 für die Temperatur 17,5° galt). Dieser Wert 2,23 g wurde, wie dort erwähnt ist, unter Berücksichtigung der ganz gewöhnlichen Korrektionen erhalten. Es war dort nur der verschiedene Auftrieb an Wasser und Messing in der Luft, sowie die Ausdehnung des Wassers berücksichtigt worden.

Wenn es sich nun aber um Anwendung des „wahren Liters" handelt, so müssen auch alle den Wert dieses Zulagegewichtes beeinflussenden Faktoren in Rechnung gezogen werden, und diese sind, außer den genannten: der Ausdehnungskoeffizient des Glases, aus dem der Kolben gemacht ist, der Barometerstand und der Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Wie alle diese Einflüsse rechnerisch zu verwerten sind, soll als zu weit führend, hier nicht erörtert werden. Man findet eingehende Angaben hierüber in den Arbeiten von W. Schloesser[1]). Hier sollen nur die am Ende des Buches aufgeführten Tabellen besprochen werden, welche die Resultate von Schloessers Rechnungen enthalten.

Schloesser hat zunächst eine Tabelle I berechnet, aus der das Zulagegewicht zu entnehmen ist für den Fall, daß das in den Kolben gefüllte Wasser eine von der Normaltemperatur + 15° C abweichende Temperatur hat, und zwar für ein Temperaturintervall von 5° bis 30,9°. Es wird dabei angenommen, daß die anderen Faktoren dieselben, oder sehr annähernd dieselben sind, wie die bei der Auswägung des Kolbens berücksichtigten; es wird ein kubischer Ausdehnungskoeffizient des Glases pro 1° C von 0,000027, ein Barometerstand von 760 mm, die Temperatur der Luft = 15° C und ein normaler mittlerer Dunstdruck, d. h. ein Feuchtigkeitsgehalt der Luft angenommen, der die

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, 953, 977, 1004.

Masse eines Liters trockener Luft um 8 mg verringert. Unter diesen Voraussetzungen reicht Tabelle I in allen Fällen aus, in denen es nicht auf äußerste Genauigkeit ankommt. Ein Beispiel zeige die Benutzung der Tabelle I. Ein Kolben für + 15° C Normaltemperatur wird (bei annähernd 760 mm und annähernd 15° C Lufttemperatur) trocken auf die Wagschale gesetzt, daneben auf dieselbe Schale das Messinggewicht von 1000 g. Alsdann wird durch Auflegen von Tariergewichten auf die andere Schale Gleichgewicht hergestellt. Jetzt wird das Kilogrammgewicht weggenommen und der Kolben mit destilliertem Wasser gefüllt. Hat dieses Wasser beispielsweise die Temperatur 20,5°, so wird an Stelle des weggenommenen Kilogramms 2,789 g, wie sich aus der Tabelle für $\tau = 20{,}5^0$ ergibt, als Zulage gelegt, und dann muß, wenn der Kolben richtig ausgemessen war, wieder Gleichgewicht herrschen; wenn nicht, muß Wasser zugefügt oder herausgenommen, also die Marke berichtigt werden, natürlich aber nur dann, wenn die Differenz die nach Tabelle S. 70 zulässige Fehlergrenze von 0,25 ccm überschreitet.

Kommt es auf höchste Genauigkeit an, so muß der Barometerstand, falls er erheblich von 760 mm abweicht, sowie die Lufttemperatur, falls sie erheblich von 15° abweicht, berücksichtigt werden. Hierzu dient Tabelle II von Schloesser. Diese Tabelle enthält die Verbesserungen in Milligramm für Barometerstände von 650 bis 790 mm und Temperatur der Luft von 5° bis 31° C, welche an der, wie vorhin, aus der Tabelle I entnommenen Zulage anzubringen sind, wie folgendes Beispiel zeigt. Gesetzt, es sei, wie vorhin, die Temperatur des Wassers 20,5°, die Temperatur der Luft jedoch 24° und der Barometerstand 730 mm, so ergibt sich aus Tabelle II, daß 75 mg von der aus Tabelle I entnommenen Zulage abzuziehen sind, so daß die Zulage $2{,}789 - 0{,}075 = 2{,}714$ g beträgt.

Im folgenden sind einige Auszüge aus den von der Normal-Eichungskommission am 1. Februar 1908 erlassenen Vorschriften, betreffend Eichung von

chemischen Meßgeräten gegeben[1]). Aus diesen in den „Mitteilungen der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission" 3. Reihe, Nr. 1, S. 5—13, Berlin, 14. März 1908, veröffentlichten Bestimmungen sind nur diejenigen hier angeführt, welche für die Kenntnis der Einrichtung und des Gebrauches der Geräte wichtig sind.

A. Allgemeine Vorschriften betreffend Eichung von Meßgeräten.

§ 2.

Maßeinheit und Raumgehalt. 1. Die Maßeinheit bildet das Liter, das ist der Raum, den die Masse eines Kilogramm reinen Wassers größter Dichte einnimmt. Ihr an Größe gleichgeachtet[2]) ist das Kubikdezimeter.

2. Der Rauminhalt kann durch eine in das trockene Gefäß eingefüllte Wassermenge (Meßwerkzeuge auf Einguß) oder durch eine aus ihm ausgeflossene Wassermenge (Meßwerkzeuge auf Ausguß) verkörpert sein.

Für Geräte auf Ausguß gilt folgende Festsetzung:

Meßwerkzeuge mit Mündung neigt man beim Ausgießen allmählich, bis sie sich zuletzt, falls dies möglich ist, in fast senkrechter Lage befinden. Eine halbe Minute nach Beendigung des zusammenhängenden Ausflusses streicht man die Mündung an dem die Füllung aufnehmenden Gefäß ab.

Meßwerkzeuge mit Ablauf läßt man in senkrechter Stellung auslaufen, und zwar Büretten frei, andere Geräte, indem man die Ablaufspitze mit der Wandung des Aufnahmegefäßes in Berührung hält. Bei Vollpipetten mit einer Marke streicht man eine viertel Minute nach vollständiger Entleerung die Ablaufspitze am Aufnahmegefäß

1) Zu beziehen vom Verlag von Julius Springer, Berlin. — Neuere, internationale Bestimmungen sind zu finden im „Bericht der internat. Analysen-Kommission an den VII. Internat. Kongreß f. angewandte Chemie in London 1909", Bericht von Weinstein, S. 41; Paris, Imprimerie Belin frères 1909.

2) Siehe S. 63, 2.

ab. In gleicher Weise verfährt man bei Vollpipetten mit zwei Marken sowie bei Meßpipetten, indem man während des Abstreichens auf die zweite Marke einstellt. Bei Büretten erfolgen letzte Einstellung auf die zweite Marke, Abstreichen der Ablaufspitze beziehungsweise Ablesung eine halbe Minute nach dem ersten Erreichen der zweiten Marke beziehungsweise der Beendigung des Ablaufs[1]).

Ist auf den Geräten eine Wartezeit angegeben, so tritt diese Wartezeit an Stelle der vorstehend angegebenen Zeiten. Eine solche auf dem Gerät angegebene Wartezeit darf nicht weniger betragen als 1 Minute.

3. Alle Ablesungen und Einstellungen geschehen am tiefsten Punkte des Flüssigkeitsmeniskus (vgl. S. 76).

§ 4.

Gestalt und Einrichtung. 4. Die Marken müssen von dem Beginn einer Ausbauchung oder Einziehung mindestens 5 mm entfernt sein. Sie sollen scharf, ohne Zacken und ununterbrochen verlaufen und dürfen eingefärbt oder mit Email versehen sein. Sie müssen gleichmäßig verlaufen, in Ebenen liegen, die mit der Achse des Meßwerkzeuges einen rechten Winkel bilden, und sollen bei Geräten mit kreisförmigem Querschnitte mindestens die Hälfte der Glaswand umfassen. Kürzere Marken sind nur zulässig, wenn besondere Vorrichtungen zur Sicherung der eindeutigen Ablesung vorhanden sind, oder wenn der Querschnitt abgeflacht (oval) ist. Ablesungseinrichtungen (Milchglasstreifen, spiegelnder Hintergrund und dergleichen) müssen mit dem Meßwerkzeuge fest verbunden sein, ihre Breite darf ein Viertel des Umfanges des letzteren nicht überschreiten.

---

1) Diese Vorschrift über Wartezeit beim Ablesen von Büretten bezieht sich selbstredend nur auf die Operation bei Prüfung einer Bürette, wobei man das zu prüfende Volum Wasser ohne Unterbrechung auslaufen läßt. Beim praktischen Gebrauche der Bürette wird in den meisten Fällen bis zum Abfallen des letzten Tropfens, d. h. bis zum Eintritt der Endreaktion mehr als eine halbe Minute verfließen. Vgl. hierüber auch T. Milobendzki, Zeitschr. f. analyt. Chemie **46**, 20 (1907).

Die Bezifferung der Marken muß deutlich sein, ihre Ausführung darf nicht zu Irrtümern Anlaß geben.

5. Eine Einteilung soll gleichmäßig und ohne ersichtlichen Fehler ausgeführt sein. Der Abstand zweier aufeinander folgender Marken soll in der Regel mindestens 1 mm betragen.

6. Die obere Begrenzung des Raumgehaltes kann durch eine rings um das Gerät herumlaufende Marke, eine Überlaufspitze (Fig. 12, S. 87), einen Hahn (Fig. 6, S. 83) oder einen Stopfen, die untere Begrenzung in gleicher Weise oder durch den Boden des Gefäßes geschehen.

§ 5.

Bezeichnung. 1. Der Raumgehalt ist auf den Meßwerkzeugen in Liter oder Bruchteilen des Liter, in Milliliter oder in Kubikzentimeter, entweder mit dem ausgeschriebenen Worte oder mit der entsprechenden Abkürzung (l, ml, ccm) anzugeben.

2. Die Bezeichnung des Raumgehaltes geschieht bei Meßwerkzeugen ohne Einteilung auf der Mitte des Maßkörpers und bezieht sich auf den Raumgehalt des Meßwerkzeugs bis zu seiner untersten Marke.

Bei Meßwerkzeugen für zwei oder mehr Maßgrößen ist außerdem zwischen aufeinanderfolgenden Marken der von ihnen abgegrenzte Raumgehalt oder an jeder Marke der Gesamtraumgehalt anzugeben.

Im letzteren Falle soll auch der Raumgehalt bis zur untersten Marke an dieser Marke angegeben sein.

4. Bei den Meßwerkzeugen mit Bezeichnung auf dem Maßkörper ist unter der Bezeichnung, bei denen mit Einteilung über dieser Einteilung die Temperatur, für die das Meßwerkzeug justiert ist, z. B. in der Form 15° C, 20° C usw., aufzubringen. Daneben ist anzugeben, ob das Meßwerkzeug auf Einguß oder auf Ausguß eingerichtet ist. Die Angabe erfolgt entweder mit dem vollen Worte „Einguß", „Ausguß" oder mit den Abkürzungen „Eing.", „E.", „Ausg.", „A.". Die auf Einguß und Ausguß eingerichteten Meß-

werkzeuge sind unter der unteren Marke (auf Einguß) und über der oberen Marke (auf Ausguß) mit den entsprechenden Angaben zu versehen. Eine etwaige Wartezeit ist in der Form 1^{m}, 2^{m} usw. oder $1^{min.}$, $2^{min.}$ usw. aufzubringen.

§ 6.

Fehlergrenzen. Die Abweichungen von der Richtigkeit dürfen höchstens betragen:

I. Meßwerkzeuge ohne Einteilung.

1. Meßwerkzeuge für eine Maßgröße.

Kolben auf Einguß.

von mehr als bis einschl.	— 25	25 50	50 100	100 250	250 400	400 600	600 1000	1000 1500	1500 2000	2000 3000	3000 4000	4000 ccm 5000 ccm
	0,015	0,02	0,05	0,08	0,11	0,14	0,18	0,25	0,35	0,5	0,8	1,2 ccm

Bei Kolben auf Ausguß das Doppelte dieser Beträge.

Bei Kolben für zwei oder mehr Maßgrößen gilt für jede vom Boden ab gerechnete Maßgröße die zugehörige Fehlergrenze. Außerdem darf der Fehler des von zwei aufeinanderfolgenden Marken abgegrenzten Raumgehalts nicht mehr als die Hälfte der für den Raumgehalt bis zur ersten Marke noch zulässigen Fehlergrenze betragen.

Zylinder auf Einguß.

von mehr als bis einschl.	— 30	30 50	50 100	100 200	200 400	400 600	600 1000	1000 1500	1500 2000	2000 3000	3000 4000	4000 ccm 5000 ccm
	0,06	0,10	0,20	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	6,0	9,0 ccm

Bei Zylindern auf Ausguß das Doppelte dieser Beträge. Bei Zylindern mit zwei oder mehr Maßgrößen gilt für jede von der unteren Begrenzung (dem Boden) gerechnete Maßgröße die zugehörige Fehlergrenze.

Vollpipetten auf Ausguß und Übermeßgefäße.

von mehr als bis einschl.	— 2	2 5	5 10	10 20	20 30	30 50	50 100	100 150	150 ccm 250 ccm
	0,006	0,01	0,015	0,02	0,025	0,035	0,05	0,07	0,08 ccm

Bei Vollpipetten und Übermeßgefäßen von mehr als 250 ccm dieselben Fehler wie für Kolben auf Einguß.

Bei Vollpipetten auf Einguß die Hälfte der obigen Beträge.

Bei Vollpipetten mit zwei oder mehr Maßgrößen gilt für jede von der unteren Begrenzung (Ablaufspitze, Marke usw.) gerechnete Maßgröße die zugehörige Fehlergrenze.

2. Bei den Meßwerkzeugen für eine Maßgröße mit zwei Marken auf Einguß und Ausguß gilt für jeden der beiden Raumgehalte seine besondere, nach den Vorschriften unter Nr. 1 zu bestimmende Fehlergrenze.

II. Meßwerkzeuge mit Einteilung.

Meßgläser auf Einguß.

von mehr als bis einschl.	— 5	5 10	10 30	30 50	50 100	100 200	200 400	400 600	600 ccm 1000 ccm
	0,02	0,03	0,05	0,08	0,15	0.40	1,0	1,5	2,0 ccm

Bei Meßgläsern auf Ausguß das Doppelte dieser Beträge.

Büretten, Meßpipetten, Meßröhren.

von mehr als bis einschl.	— 2	2 10	10 30	30 50	50 75	75 100	100 200	200 ccm 300 ccm
	0,008	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,12	0,18 ccm

Bei Büretten auf Einguß die Hälfte dieser Beträge.

Ferner darf bei allen Meßwerkzeugen mit Einteilung der Fehler des von zwei Marken eingeschlossenen Raum-

gehalts nicht größer sein als die Hälfte des für den Gesamtraumgehalt zulässigen Fehlers, falls dieser Teilraumgehalt die Hälfte des Gesamtraumgehalts nicht erreicht, und nicht größer sein als der für den Gesamtraumgehalt zulässige Fehler, wenn der Teilraumgehalt mindestens gleich der Hälfte des Gesamtraumgehalts ist.

B. Besondere Vorschriften.

§ 8.

I. Meßwerkzeuge ohne Einteilung.

1. Kolben und Zylinder dürfen zugleich auf Einguß und auf Ausguß eingerichtet sein. Sie dürfen ferner beliebige Raumgehalte bis einschließlich 5 Liter haben. Die obere Abgrenzung eines Raumgehalts geschieht durch einen um den Hals oder das Rohr herumlaufenden Strich, die untere durch den Boden des Gefäßes. Die oberste Strichmarke muß vom oberen Ende des Geräts, die unterste vom Beginne der Ausbauchung des Maßkörpers mindestens 20 Millimeter entfernt sein.

Da, wo ein Strich angebracht ist, soll die innere Weite des Halses in der Regel für einen Raumgehalt bei

Kolben

von mehr als bis einschl.	— 25	25 50	50 200	200 500	500 1000	1000 1500	1500 2000	2000 3000	3000 4000	4000 ccm 5000 ccm
nicht mehr betragen als	6	10	13	15	18	20	25	30	35	40 mm

Zylindern

von mehr als bis einschl.	— 50	50 100	100 300	300 600	600 1000	1000 1500	1500 3000	3000 4000	4000 ccm 5000 ccm
nicht mehr betragen als	22	30	40	50	60	70	80	90	100 mm

2. Vollpipetten und Übermeßgefäße mit Fülleinrichtung dürfen beliebige Maßgrößen bis einschließlich 2 Liter, Voll-

pipetten ohne Fülleinrichtung beliebige Maßgrößen bis einschließlich 250 Kubikzentimeter enthalten. Bei Vollpipetten ohne Überlauf darf der Raumgehalt oben durch einen herumlaufenden Strich oder durch einen Hahn, unten durch die Mündung des Ablaufrohres, durch einen um dieses Rohr herumlaufenden Strich oder auch durch einen Hahn abgeschlossen werden. Bei Überlaufpipetten erfolgt die untere Begrenzung des Raumgehalts in gleicher Weise, die obere durch die Mündung des Überlaufrohres.

Bildet ein Strich die untere Begrenzung des Raumgehalts, so muß er sich bei Vorhandensein eines Ablaßhahnes mindestens 10 Millimeter über dem Hahne, sonst mindestens 5 Millimeter über dem Beginne der Verjüngung des Ablaufrohres befinden. Ist der Raumgehalt oben durch einen Strich abgegrenzt, so muß dieser von dem aufgeblasenen Ende mindestens 10 Millimeter entfernt sein; bei den Vollpipetten mit Ansaugrohr muß er von dessen oberem Ende einen Abstand von mindestens 110 Millimeter haben.

Die innere Weite der Rohre darf bei den Vollpipetten nicht mehr als 6 Millimeter betragen.

Bei Vollpipetten ohne Ablaufhahn und bei solchen mit Ablaufhahn, wenn dieser ganz geöffnet ist, soll, wenn eine Wartezeit nicht aufgetragen ist, die Auslauföffnung eine solche Weite haben, daß die Entleerung von Wasser für einen Raumgehalt

	bei Vollpipetten, Übermeßgefäßen jeder Art				bei Vollpipetten und Übermeßgefäßen mit Fülleinrichtung		
von mehr als bis einschl.	— 10	10 50	50 100	100 250	250 500	500 1000	1000 ccm 2000 ccm
in Sekunden dauert	15—20	22—30	32—40	45—60	65—80	90—120	130—180

II. Meßwerkzeuge mit Einteilung.

2. Der oberste Teilstrich soll vom oberen Ende des Geräts, der unterste Teilstrich, falls nicht der Boden oder die Mündung des Geräts den Anfang der Einteilung bildet,

von dem Beginne der Verjüngung oder der Erweiterung mindestens 20 Millimeter entfernt sein.

Die Bezifferung erfolgt bei Einteilungen in

0,01	0,1	1	10 ccm	an jedem Zehner-
0,02	0,2	2	20 „	„ „ Fünfer-
0,05	0,5	5	50 „	„ „ Zweier- oder Zehner-
100	200	500	„	„ „ einzelnen Striche.

Auf andere Einteilungen findet diese Bestimmung sinngemäße Anwendung.

3. Die bezifferten Striche müssen ganz um den Umfang des Meßwerkzeugs gezogen sein. Ferner soll bei Bezifferung jedes Zweier- und jedes Zehner-Striches der Mittelstrich zwischen den beiden bezifferten Strichen etwa über drei Fünftel des Umfanges sich erstrecken. Die übrigen Striche sollen etwa die Hälfte des Umfanges einnehmen. Sind besondere Ablesungseinrichtungen vorhanden (§ 4, Nr. 4), so müssen die kürzesten Striche etwa ein Viertel, die Mittel- und die bezifferten Striche etwa drei Fünftel des Umfanges umfassen.

4. Der Abstand zweier benachbarten Striche darf nicht kleiner sein als 1 Millimeter.

5. Meßgläser sind zulässig mit einem Gesamtraumgehalte bis 1000 Kubikzentimeter.

6. Büretten, Meßpipetten, Meßröhren usw. dürfen einen Gesamtraumgehalt bis einschließlich 300 Kubikzentimeter haben.

Bei Büretten und Meßpipetten ohne aufgetragene Wartezeit soll die Auslauföffnung eine solche Weite haben, daß die vorgeschriebene Entleerung von Wasser[1]) (§ 2) bei einer Länge der Einteilung

von mehr als bis einschl.	— 200	200 350	350 500	500 700	700 mm 1000 mm
in Sekunden dauert	25—35	35—45	45—55	55—70	70—90

1) Die Wartezeit muß sich, streng genommen, nach der Menge

Büretten, bei denen der obere Teil der Einteilung fehlt, sind als Überlaufbüretten einzurichten.

Nachdem wir im vorhergehenden die Grundlage für das Maßsystem kennen gelernt haben, gehen wir zur Beschreibung der einzelnen Meßgeräte über.

Meßflaschen oder Meßkolben.

Diese haben die in Fig. 1 abgebildete Form und werden in verschiedenen Größen für 5 Liter bis 25 ccm hergestellt. Es kann sich darum handeln, einen solchen Meßkolben selbst auszumessen oder einen schon mit Marke versehenen zu kontrollieren, was in beiden Fällen nach dem S. 64 beschriebenen Verfahren (oder genauer nach S. 66) auszuführen ist. Hat man die richtige Menge Wasser eingefüllt, so stellt man den Kolben auf eine horizontale Unterlage oder besser, faßt ihn mit der linken Hand am Rande des Halses, so daß er frei hängt, und klebt ein Stückchen Papier, auf welchem man einen feinen geraden Strich gezogen hat, derart auf den Hals, daß beim horizontalen



Fig. 1.

Flüssigkeit richten, welche in einer gegebenen Zeit an der Innenwand der Bürette nachläuft. Dieser Nachlauf ist je nach der Art der Flüssigkeit verschieden. Die Titerflüssigkeiten zeigen, soweit Schloesser sie untersucht hat, verhältnismäßig geringe Differenzen gegen das Wasser, und diese liegen fast alle innerhalb der in diesen Vorschriften zulässigen Fehlergrenzen. Nur konzentrierte Flüssigkeiten, wie Schwefelsäure, und alkoholische Flüssigkeiten zeigen dem Wasser gegenüber größere Differenzen in den Auslaufzeiten; diese Flüssigkeiten kommen jedoch bei den maßanalytischen Arbeiten nicht in betracht. Vgl. W. Schloesser und C. Grimm (Chem.-Ztg. **30**, 1071 (1906)). Durch zahlreiche Messungen hatte schon A. Schulze (Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 167 (1882)) gezeigt, daß trotz der großen Verdünnung die Titerflüssigkeiten sich in bezug auf Ausdehnung durch die Wärme oft recht bedeutend vom Wasser unterscheiden; die Anwendung der Korrektionen für destilliertes Wasser statt derjenigen für die betreffenden Lösungen führt jedoch nicht zu erheblichen Fehlern.

Hindurchsehen der Strich in die horizontale Ebene fällt, welche den tiefsten Punkt des Meniscus berührt. Das Papier muß natürlich etwas weniger als den halben Umfang des Halses umfassen. Alsdann zieht man mit einem Schreibdiamanten einen kurzen Strich auf dem Glase genau in der Verlängerung des Striches auf dem Papier. Den Strich rund um den Hals herumzuführen, ist ohne mechanische Vorrichtung (Drehbank oder dgl.) nicht leicht auszuführen. Soll ein mit richtiger Marke versehener Kolben benutzt, also mit Flüssigkeit gefüllt werden, so hält man ihn bei der genauen Einstellung, wie angegeben, schwebend in der Hand und füllt so weit, daß der tiefste Punkt des Meniscus mit der Marke zusammenfällt. Diese Regel für das Ablesen gilt für alle Meßgefäße und für alle durchsichtigen Flüssigkeiten. Sind die Flüssigkeiten dagegen undurchsichtig (Kaliumpermanganat, Jodlösung), so bleibt nichts anderes übrig, als am oberen Rande der Flüssigkeit abzulesen. Man bringt das Gefäß in normaler Sehweite so vor das Auge, daß die Sehlinie zuerst in ganz schwacher Neigung auf die Oberfläche der Flüssigkeit gerichtet ist, und hebt das Gefäß alsdann so weit, bis die Kreislinie, in der die Flüssigkeit das Glas berührt, zu einer geraden Linie zusammenfällt. Bedeutet *a* in Fig. 2 die Marke, so würde nach der vorhin gegebenen Regel für das Ablesen das richtige Volum durch den punktiert gezeichneten Meniscus begrenzt sein. Eine undurchsichtige Lösung könnte dagegen, nach dem eben Gesagten nur bis zu dem unteren, voll gezeichneten Meniscus eingefüllt werden; das eingefüllte Flüssigkeitsvolum wäre also um das zwischen dem ausgezogenen und dem punktierten Meniscus liegende Volum zu klein. Man hilft sich, indem man mittels einer richtig, also bis zum punktierten Meniscus eingestellten Flüssigkeit, die Stelle der punktierten Linie *b*, wie angegeben, bestimmt und dort einen feinen Strich mit dem Schreibdiamanten einreißt. Auf das Ablesen von Büretten und von Pipetten mit zwei Marken

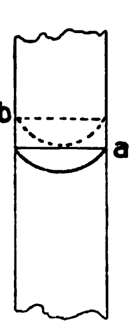


Fig. 2.

findet das Gesagte keine Anwendung, weil bei diesen Meßgefäßen das Volum durch Differenz bestimmt wird.

Genaueres über das Ablesen findet sich weiter unten bei der Beschreibung der Büretten; über die Fehlergrenzen bei den Meßkolben sowie über deren Einrichtung im einzelnen siehe die amtliche Eichordnung S. 70 und 72.

Die Meßkolben werden gebraucht erstens zur Herstellung von Lösungen (normalen u. a.), welche in 1 Liter eine bestimmte Gewichtsmenge einer Substanz enthalten sollen. Man will z. B. eine Chlornatriumlösung bereiten, die genau 58,46 g NaCl in 1 l Lösung enthält; dies geschieht einfach durch Einbringen der abgewogenen Substanzmenge, Auflösen, Auffüllen mit Wasser bis zur Marke und Mischen. Sollte nach dem Mischen eine Volumverminderung eingetreten sein, so muß natürlich Wasser nachgefüllt und wieder gemischt werden. Selbstredend muß, für genaues Arbeiten, das Wasser im Augenblick der Ablesung die Temperatur besitzen, bei welcher der Kolben ausgemessen wurde; diese Temperatur muß auf dem Kolben verzeichnet sein. Soll diese Lösung in eine Vorratsflasche umgefüllt werden, so macht es nichts aus, ob ein Teil Lösung am Glase des Kolbens haften bleibt; denn man will ja in diesem Falle nur eine Lösung von richtigem Gehalt, aber kein bestimmtes Volum haben.

Der Meßkolben dient zweitens dazu, eine abgewogene Gewichtsmenge einer Substanz in mehrere Teile zu teilen. Ein rohes Steinsalz soll z. B. auf seinen Gehalt an Chlorid, an Sulfat, an Calciumverbindungen usw. analysiert werden. Anstatt für jede Bestimmung eine besondere Probe abzuwägen, ist es leichter, eine größere Menge, z. B. 10 g abzuwägen, hiervon im Meßkolben 1 Liter Lösung herzustellen und davon bestimmte Teile zu den einzelnen Bestimmungen zu verwenden. Dieses Verfahren ist nicht allein bequemer, sondern auch genauer, weil man eine größere Durchschnittsprobe von dem Analysenmaterial in Arbeit nehmen kann und die einzelnen Teilproben alsdann aus einer sicher homogenen größeren Probe, der Lösung, genommen

werden. Die einzelnen Teilproben werden mit einer Pipette (s. diese) herausgenommen, und man hat den Vorteil, zur Bestimmung der Hauptbestandteile, z. B. des Chlors, kleinere Anteile, z. B. 50 ccm (= 0,5 g NaCl), dagegen für in geringer Menge vorkommende Verunreinigungen, wie Sulfat, größere Anteile, z. B. 100 ccm (= 1 g NaCl) der großen Probe entnehmen zu können. Auf einen etwa im Meßkolben verbleibenden Rest, der Lösung kommt es dabei nicht an.

Für beide Anwendungen genügt es, daß der Meßkolben eine Marke trägt, welche das genaue Volum der im Kolben hergestellten Lösung angibt; daß die Meßinstrumente, die zur Entnahme der Teile dienen, z. B. Pipetten, genau mit dem Kolben in bezug auf die Teilvolume übereinstimmen müssen, versteht sich von selbst, ebenso, daß diese Instrumente vor dem Gebrauch vollständig trocken oder mit der Lösung selbst ausgespült sein müssen.

Ein in dieser Weise eingerichteter Kolben, dessen Marke also das in ihm enthaltene Volum anzeigt, heißt ein Meßkolben auf Einguß (E) (s. S. 69, 70).

Neben den genannten zwei Anwendungen der Meßkolben kommt noch eine dritte vor; es kann sich darum handeln, aus einer größeren Vorratsflasche ein bestimmtes Volum, z. B. 1 l Lösung zu entnehmen und in ein anderes Gefäß überzuführen. Mit einem Kolben, der nach der bisher beschriebenen Methode ausgemessen ist, kann man dem Vorrat wohl genau ein Liter entnehmen, allein beim Ausgießen in ein anderes Gefäß bleibt infolge der Adhäsion eine häufig nicht zu vernachlässigende Menge Flüssigkeit auf der Innenwand des Meßkolbens zurück. Meßkolben, die zu dem besagten Zweck, also auf Ausguß (A) (S. 69, 70), benutzt werden sollen, müssen so ausgemessen sein, daß, wenn man sie bis zur Marke gefüllt hat und entleert, das ausgegossene Volum wirklich dasjenige ist, welches auf dem Kolben verzeichnet steht. Die Ausmessung eines Kolbens auf Ausguß kann in der Weise geschehen, daß man den Kolben mit Wasser anfüllt, das Wasser auslaufen und noch eine bestimmte Zeit lang austropfen läßt und ihn als-

dann in diesem Zustande, also innen vollständig benetzt auf die Wage bringt, und im übrigen wie S. 64 und S. 66 beschrieben verfährt. Beim Gebrauch muß dieselbe Wartezeit beim Austropfen innegehalten werden, die beim Ausmessen beobachtet wurde. Über diese Wartezeiten siehe die Bestimmungen S. 67, 68, 70. Will man von einer Lösung, die in einem Literkolben auf Einguß hergestellt wurde, genau 500 ccm entnehmen, so kann hierzu auch ein 500-ccm-Kolben auf Einguß dienen, wenn es nicht darauf ankommt, nach dem Entleeren genau 500 ccm in dem dritten Gefäß zu haben; in diesem Falle braucht man den 500-ccm-Kolben nach dem Entleeren nur auszuspülen.

Die Kolben können auf beiderlei Art eingerichtet sein, wobei die obere Marke A auf Ausguß, die untere E auf Einguß bedeutet.



Fig. 3.

Mischzylinder (Fig. 3)

Ablesungen und daher auch Abmessungen von Flüssigkeiten lassen sich im Mischzylinder wegen seines größeren Durchmessers naturgemäß nicht mit derselben Genauigkeit vornehmen wie im Meßkolben. Der Zylinder trägt eine am Boden beginnende Einteilung von 10 zu 10 ccm (kleinere Zylinder eine noch weitergehende), die sich über den größten Teil seiner Höhe erstreckt, selbstredend aber nur so weit, daß noch genügend Luftraum zum Schütteln bleibt. Man benutzt den Mischzylinder zur Herstellung von Lösungen, deren Titer man vorläufig nur annähernd kennen will, und die definitiv gegen eine im Meßkolben hergestellte Urtiter-

lösung eingestellt werden, also zur Bereitung von Lösungen, deren Volum man eventuell durch Verdünnen ändern muß. Über die zulässigen Fehler der Einteilung s. S. 70.

Pipetten.

Um kleinere Volume Flüssigkeit von einer gegebenen größeren Menge abzumessen, bedient man sich der Pipetten. Hat man z. B. in einem Meßkolben 1 l einer Lösung von bestimmtem Gehalt hergestellt und man bedarf einer Lösung derselben Substanz, die nur den zehnten Teil der Konzentration jener besitzt, so kann man einen Meßkolben von 100 ccm mit der Lösung füllen, diese in einen leeren Literkolben umfüllen und mit Wasser bis zur Marke auffüllen. Bequemer geschieht das Herausnehmen und Umfüllen der ursprünglichen Lösung jedoch mit Hilfe einer Pipette von 100 ccm (Fig. 4). Man taucht das zu einer Spitze ausgezogene Rohr der Pipette in die Lösung, saugt diese mit dem Munde vorsichtig bis über die Marke *a* und verschließt sofort das obere Ende des Rohres mit dem Zeigefinger. Durch vorsichtiges Nachlassen des Fingerdruckes läßt man die Lösung in den Kolben zurückfließen, bis der Meniscus in der S. 76 beschriebenen Weise sich auf die Marke eingestellt hat, worauf man den Inhalt der Pipette in den leeren Meßkolben einfließen läßt und die Verdünnung, wie angegeben, vornimmt. Eigentlich braucht der leere Meßkolben nicht trocken zu sein; befürchtet man jedoch, daß man beim Entleeren der Pipette, wovon sogleich die Rede sein wird, ein Versehen begehen kann, so ist es besser, in einen trockenen Kolben zu entleeren, weil man dabei die Möglichkeit hat, die Lösung zum Teil wieder in die Pipette zurückzusaugen und mit mehr Vorsicht zu entleeren.

Flüssigkeiten, die leicht flüchtige Stoffe enthalten (z. B. konzentrierte Lösung von Ammoniak oder schwefliger Säure) dürfen nicht durch Aufsaugen in die Pipette gebracht werden, weil, abgesehen von der Gefährlichkeit oder Unannehmlichkeit beim Aufsaugen, auch der Gehalt der Lösung infolge der Luftverdünnung vermindert wird. In solche Lösungen

taucht man die Pipette bis etwas über die Marke ein, wobei man sich zweckmäßig eines Instrumentes mit kurzem unterem Rohr bedient, Fig. 5.

Man unterscheidet Vollpipetten und Meßpipetten.

Mit Vollpipetten läßt sich nur ein bestimmtes, auf dem Pipettenkörper angegebenes Volum abmessen; sie haben die in Fig. 4 und Fig. 5 abgebildete Form. Der Pipettenkörper kann anstatt, wie hier, zylindrisch, für gewisse Zwecke auch kugelförmig sein. Beim Gebrauch der Pipette kommt zur Erzielung größter Genauigkeit alles darauf an, in welcher Weise die Entleerung stattfindet; denn während beim Füllen der Pipette die obere Abgrenzung des Volums durch die Marke *a* scharf gegeben ist, ist die untere Abgrenzung, bis zu welcher man die Flüssigkeit auslaufen lassen muß, nicht so bestimmt und kann auch nicht einmal durch eine zweite, untere Marke allein gegeben werden; es sind vielmehr noch andere Bedingungen zu erfüllen. Gesetzt, eine Pipette von 10 ccm habe keine untere Marke, so wird man beim Gebrauche annehmen, man muß die Pipette vollständig auslaufen lassen. Man braucht aber nur den Versuch auszuführen, und sofort stellen sich Zweifel darüber ein, was man denn unter „vollständig auslaufen" zu verstehen hat. Entfernt man den Finger von der oberen Öffnung und hält die Pipette frei über ein Gefäß, so läuft die Flüssigkeit zunächst in zusammenhängendem Strahl aus der feinen Spitze aus, alsdann fallen nur einzelne Tropfen, allmählich immer



Fig. 4. Fig. 5.

langsamer, und zuletzt bleibt noch eine geringe Menge Flüssigkeit in oder an der Ausflußspitze hängen. Wartet man jedoch einige Zeit, so fällt infolge des Herablaufens der an der inneren Glaswand adhärierenden Flüssigkeit wieder ein Tropfen heraus, nach weiterem Warten vielleicht noch einer. Hört das Tropfen auch nach längerem Warten ganz auf, so fließt doch noch eine Menge Flüssigkeit aus, wenn man die Spitze des Rohres mit der Wand des Gefäßes in Berührung bringt. Und selbst danach bleibt infolge der Capillarität wieder eine geringe Menge Flüssigkeit in der Spitze hängen, die sich durch Blasen in die Pipette noch weiter vermindern läßt. Nach einiger Zeit läuft jedoch wieder ein Tropfen Flüssigkeit in der Spitze zusammen.

Wir haben also hier den unvermeidlichen Übelstand aller Gefäße auf Ausguß: die Wirkung der Adhäsion und der Capillarität, welcher beim Gebrauch Rechnung getragen werden muß. Demgemäß können die Pipetten auf dreierlei Art justiert sein: auf freies Auslaufen, auf Auslaufen mit Abstrich oder auf Ausblasen. Aus dem Gesagten geht aber hervor, daß außerdem die Wartezeit eine Rolle bei der Handhabung dieser Geräte spielt.

Um nun eine einigermaßen einheitliche Handhabung der Pipetten herbeizuführen, werden amtlich nur solche Instrumente geprüft, bei welchen das darauf bezeichnete Volum richtig ausfließt, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden.

1. Bei Vollpipetten mit nur einer (oberen) Marke streicht man eine Viertelminute nach vollständiger Entleerung die Ablaufspitze am Aufnahmegefäß ab.

2. Bei Vollpipetten mit zwei Marken (einer oberen und einer unteren) verfährt man in gleicher Weise, indem man während des Abstreichens auf die zweite Marke einstellt.

Die größte Gewähr für genaues Abmessen bieten wohl die Pipetten mit zwei Marken, wenn sie nach 2. mit Berücksichtigung der unter 1. angegebenen Wartezeit benutzt werden. Bequemer, wegen der nur einmaligen Einstellung,

sind die Pipetten mit nur einer Marke. Um auch diese Einstellung zu umgehen, wie es beim intensiven Betrieb im Fabriklaboratorium wünschenswert ist, sind sogenannte Sicherheitspipetten konstruiert worden, welche, wie die in Fig. 6 abgebildete[1]), anstelle der oberen Marke einen Glashahn tragen, dessen Längsrinne bei geeigneter Stellung den Pipettenraum mit dem seitlich angeschmolzenen Sicherheitsgefäße in Verbindung setzt. Die Flüssigkeit wird aufgesaugt, bis sie durch den Hahn in das seitliche Gefäß überzutreten beginnt, wonach der Hahn geschlossen wird. Danach entleert man die Pipette einfach durch Zurückdrehen des Hahnes in die erstgenannte Stellung unter Beobachtung der unter 1. gegebenen Vorschrift. Eine solche Pipette erfordert daher gar keine Ablesung und schützt auch gegen Eindringen der Flüssigkeit in den Mund. Ähnliche denselben Zweck erfüllende Pipetten sowie auch solche, in welche die Flüssigkeit nicht durch Aufsaugen sondern durch Zufließen eintritt, findet man in den verschiedenen Preisverzeichnissen der Glashandlungen angegeben.

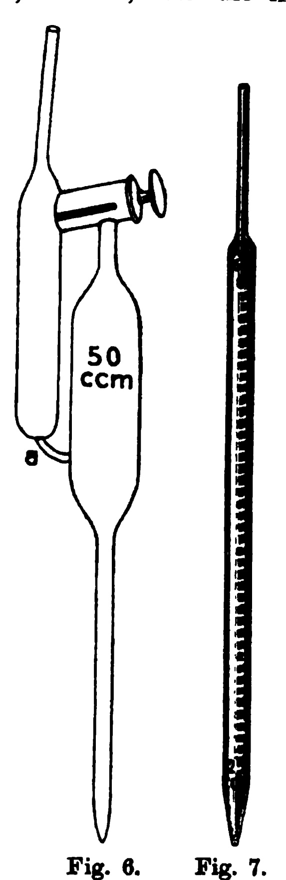


Fig. 6. Fig. 7.

Bei Meßpipetten besteht der Pipettenkörper aus einer in Kubikzentimeter und Unterabteilungen eingeteilten Röhre (Fig. 7). Sie werden nach der Vorschrift 2. S. 82 ge-

1) Lieferant: H. Kappeller in Wien. Das Verbindungsstück a ist ein an beiden Seiten angeschmolzenes Glasstäbchen zur Versteifung des Systems.

handhabt. Es sind eigentlich Büretten (s. diese), die aber durch Aufsaugen gefüllt werden und dazu dienen, nicht wie die Vollpipetten ein bestimmtes Volum, sondern nach Belieben ein in ihrem Meßbereich liegendes Volum Flüssigkeit auslaufen zu lassen.

Eine Flüssigkeit kann aus einer Pipette, und überhaupt aus einem Glasgefäße, nur dann möglichst vollständig auslaufen, wenn die Glaswand gänzlich frei von Fett ist. Zeigt sich die bekannte Erscheinung, daß nach dem Auslaufen auf der anfangs gleichförmig benetzten Glaswand die Flüssigkeit sich an einigen Stellen zurückzieht, so muß die dünne Fettschicht durch eine Mischung von Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure, die man zu diesem Zweck vorrätig hält, zerstört werden; die Mischung kann auch warm angewandt werden. Andere Entfettungsmittel sind konzentrierte alkoholische Kalilauge, ferner konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat, Seifenlauge u. a.

Büretten.

Büretten sind möglichst zylindrische, mit einer Einteilung in ganze und zehntel Kubikzentimeter versehene Glasröhren. Der Nullpunkt der Teilung liegt etwas vom oberen Ende entfernt, der Endpunkt nicht ganz am unteren Ende. Der Zweck der Büretten ist, ein ausgelaufenes Volum mit möglichster Genauigkeit an der Teilung ablesen zu lassen.

Die Form, von der die jetzt gebräuchlichen Büretten sich ableiten, ist die Quetschhahnbürette von F. Mohr (Fig. 8). Außer ihrer Billigkeit hat sie den Vorzug, daß der Hahn, sobald der Fingerdruck nachläßt, von selbst schließt, während ein Glashahn durch Unaufmerksamkeit beim Zudrehen zum Teil geöffnet bleiben kann, was ein Nachtropfen von Flüssigkeit zur Folge hat. Beim Füllen der Bürette ist darauf zu achten, daß keine Luftblase im Kautschukschlauche haften bleibt; man verhindert dies entweder dadurch, daß man die Flüssigkeit zunächst von unten bis über den Kautschukschlauch aufsaugt und dann erst von oben einfüllt, oder auch indem man von oben ein-

füllt und durch die nach oben gerichtete Spitze etwas Flüssigkeit ausfließen läßt; hierdurch werden die Luftblasen ausgetrieben. Der Schlauch darf nicht von der Sorte Kautschuk sein, welche durch andauernden Druck innen zusammenklebt, wie dies bei gewissen schwarzen Schlauchsorten der Fall ist; das Ankleben des Quetschhahns verhindert man leicht, indem man den Schlauch mit einem Streifen Papier umwickelt. Der Schlauch muß dickwandig genug sein, damit er nicht durch den Druck der hohen Flüssigkeitssäule bei gefüllter Bürette mehr aufgetrieben wird als nachher bei niedrigem Stande der Oberfläche.

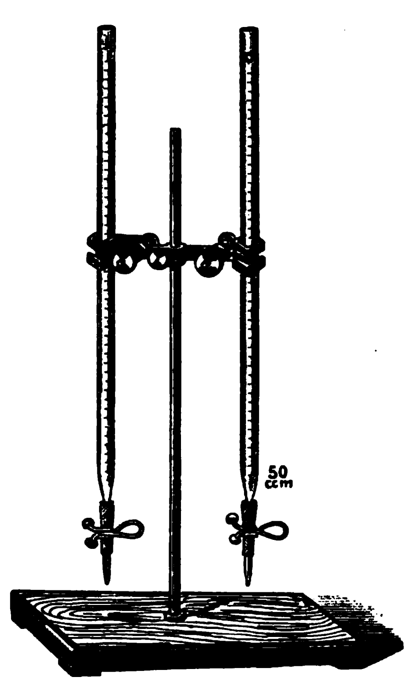


Fig. 8.

Der Quetschhahn kann zweckmäßig ersetzt werden durch ein in die Mitte des Schlauches geschobenes Stückchen Glasstab von 8 bis 10 mm Länge und einem Durchmesser, der ein wenig größer ist als der innere Durchmesser des Schlauches. Preßt man zwischen Daumen und Zeigefinger die Stelle des Kautschuks, hinter der sich das Glasstück befindet, so bilden sich im Inneren Kanäle zwischen Glas und Kautschuk, durch welche man die Flüssigkeit nach Belieben, je nach der Stärke des Druckes, im Strahl oder tropfenweise ausfließen lassen kann. Bei dieser Schließvorrichtung empfiehlt es sich, das Füllen des Schlauches durch Saugen zu bewirken (s. oben).

C. Kippenberger[1]) empfiehlt, anstatt des Glasstäbchens, ein in Fig. 9 dargestelltes, unten geschlossenes Rohrstückchen, welches in der Nähe des Bodens vier, paarweise einander gegenüberstehende Löcher besitzt. Übt man den Druck auf zwei dieser Löcher aus, so gestatten die beiden anderen den Durchgang der Flüssigkeit.

A. Gawalowski[2]) vereinigt den Verschluß mit der Ausflußspitze in Form des Fig. 10 dargestellten Röhrchens. Gegenüber der einzigen Durchflußöffnung *a* besitzt die Glaswand einen Wulst *b*, der dazu dient, außen am Schlauch die Stelle anzugeben, wo man drücken muß. Entfernt man durch geeignetes Zusammenquetschen den Schlauch von der Öffnung *a*, so dringt die Lösung von oben durch die Öffnung in die Ausflußspitze.

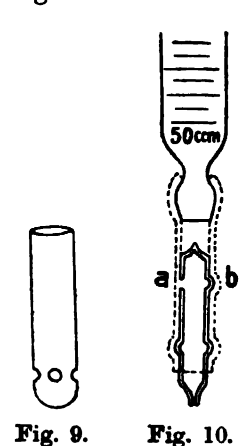


Fig. 9. Fig. 10.

Bei Anwendung der zwei erstgenannten Glaskörper ist darauf zu achten, daß man keinen Druck auf den unterhalb der Glaskörper befindlichen Teil des Gummischlauches ausübt, weil sonst beim Nachlassen des Druckes Luft durch die Ausflußspitze eindringen kann. Dies ist bei dem zuletzt beschriebenen Glaskörper nicht möglich.

Der Hauptnachteil der Quetschhahnbürette besteht darin, daß sie für Lösungen, die Kautschuk angreifen (wie Lösungen von Jod und Kaliumpermanganat) und die daher selbst durch diese Einwirkung verändert werden, nicht brauchbar ist.

Die Glashahnbürette besitzt den erwähnten Nachteil nicht, sondern kann für alle Lösungen angewandt werden. Fig. 11 zeigt eine der gewöhnlichsten Formen dieser Büretten.

1) Chem.-Ztg. 27, 1255 (1903).

2) Zeitschr. f. anal. Chemie 38, 237 (1899).

Glashahnbüretten, deren Hahn um eine horizontale Achse drehbar ist, sind nicht zu empfehlen, weil die Gefahr zu nahe liegt, daß der Hahn bei der Handhabung sich in seiner Führung lockert und Flüssigkeit verloren geht. Behufs Füllung der Büretten setzt man einen kleinen Trichter auf, dessen Rohr am Ende derart umgebogen ist, daß es die Bürettenwand berührt. Hierdurch wird das bei einigen Titerlösungen sonst eintretende lästige Schäumen verhindert.

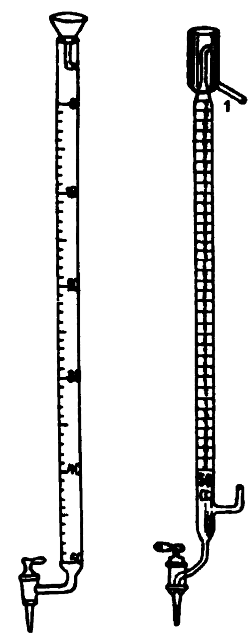


Fig. 11. Fig. 12.

Ebenso wie man beim kontinuierlichen Gebrauche der Pipetten sich besonderer Formen bedient, die das Füllen und das Ablesen erleichtern (vgl. S. 83), so hat man auch Büretten konstruiert, die durch ein zwischen dem Hahn und dem tiefsten Punkte der Teilung angeschmolzenes Rohrstück und einen daran befestigten Schlauch mit der hoch stehenden Vorratsflasche in Verbindung stehen, so daß man nur einen den Schlauch verschließenden Quetschhahn oder Glashahn zu öffnen hat, um die Bürette von unten auf zu füllen (s. Fig. 25, S. 128).

Beim Füllen der gewöhnlichen Büretten läßt man die Lösung immer ein wenig über den Nullpunkt steigen und bewirkt die genaue Einstellung durch Öffnen des Abflußhahns. Verschiedene Vorrichtungen sind ersonnen worden, um diese Einstellung auf den Nullpunkt automatisch zu machen. Die in Fig. 12 abgebildete „automatische" Bürette nach Dafert endigt oben in ein capillares Rohr, welches von einem an die Bürette angeschmolzenen, mit Abflußrohr versehenen Gefäß umgeben ist. Beim Zufließen der Lösung durch das unten seitlich angeschmolzene Rohr läßt man die Flüssigkeit so lange steigen, bis einige Tropfen aus

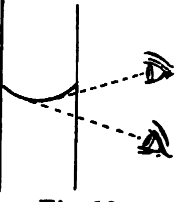
der Spitze des Capillarrohres, dessen Ausflußöffnung den Nullpunkt der Teilung bildet, austreten. Es gehen hierdurch freilich 0,1 oder 0,2 ccm zwischen der Überlauföffnung und dem ersten Teilstrich für die Ablesung verloren, was aber in den meisten Fällen von keiner Bedeutung ist. Die bezüglichen Preisverzeichnisse der Händler enthalten zahlreiche andere Konstruktionen, auf die hier nur aufmerksam gemacht werden soll.

Die erste Bedingung für genaues Arbeiten mit einer Bürette ist die Richtigkeit der Einteilung. Die gewöhnlichen Büretten enthalten 50 ccm, in Zehntel eingeteilt; es gibt auch Büretten von geringerem Inhalt und solche von 100 bis 300 ccm. Trägt eine Bürette den Stempel der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission in Berlin, so hat man die größte Gewähr für richtige Einteilung. Ist sie nicht damit versehen, so tut man gut, sich selbst von der Genauigkeit der Teilung zu überzeugen, indem man die Bürette mit destilliertem Wasser von der auf dem Instrument angegebenen Temperatur bis zum Nullstrich füllt, etwa 2 ccm in ein tariertes, mit Glasstöpsel verschließbares Wägegläschen auslaufen läßt und das Gewicht des Wassers bestimmt. Danach läßt man die nächsten 2 ccm ausfließen und so fort. Man kann die Kontrolle in dieser Weise auch mit 4 oder 5 ccm ausführen. Stimmt das Wassergewicht nicht mit der Teilung, so legt man sich eine Tabelle an, aus der man beim Arbeiten mit der Bürette das richtige, dem Wassergewicht entsprechende Volum, welches dem an der Bürette abgelesenen Volum entspricht, abliest.

Die zweite Bedingung für genaues Arbeiten ist aber das richtige Ablesen selbst. Für gewöhnliche Arbeiten zur Kontrolle des Fabrikbetriebes, z. B. in einer Sodafabrik, wird die Konzentration der Titersäure (Probesäure) und die jedesmalige Einwage so gewählt, daß die an der Bürette abgelesenen Kubikzentimeter direkt Prozent Natriumcarbonat angeben. Da es auf ein viertel Prozent meist nicht ankommt, ist auch die Bürette nicht feiner als nötig eingeteilt, und das Ablesen geschieht ohne weitere Hilfsmittel

einfach in der Weise, daß man den tiefsten Punkt des Meniscus und das Auge so genau wie möglich in eine horizontale Ebene bringt und den Teilstrich abliest, bzw. abschätzt, in welchem diese Ebene die vertikal stehende Bürette schneidet. Bei einiger Übung liegt der hierbei begangene Ablesefehler innerhalb der Grenzen der verlangten Genauigkeit.

Etwas anderes ist es, wenn es sich beim Gebrauch von Büretten mit Teilung in zehntel Kubikzentimeter um möglichst große Genauigkeit beim Ablesen handelt. Es würde natürlich keinen Sinn haben, hierbei eine größere Genauigkeit anzustreben, als das Instrument objektiv besitzt. Über diese wird S. 90ff. gesprochen; es wird vorläufig vorausgesetzt, die Bürette habe die den Vorschriften S. 71 entsprechende Genauigkeit der Teilung. Gebraucht man eine mit richtiger Teilung in zehntel Kubikzentimeter versehene Bürette, so ist das wenigste, was man verlangen kann, die Ablesung auf 0,1 ccm genau zu erhalten. Was darüber hinausgeht, kann nur abgeschätzt werden. Stellt man sich aber in normaler Sehweite vor eine solche mit Wasser gefüllte Bürette, so erkennt man bald, daß es nur einer geringen Hebung oder Senkung des Auges bedarf, um eine Unbestimmtheit von 0,1 ccm in der Ablesung zu erhalten. Es liegt dies daran, daß die Oberfläche der Flüssigkeit in der engen Röhre infolge der Capillarität an keinem Punkte eine Ebene bildet, daß man also in verschiedener Höhenlage des Auges den tiefsten Punkt der Oberfläche zu sehen glaubt; mit anderen Worten, man begeht den Fehler der Parallaxe (Fig. 13). Hierzu kommt aber noch, daß das Bild der Oberfläche infolge allseitiger Spiegelung an Glas und Wasseroberfläche in verschiedener Gestaltung erscheint, je nachdem der Hintergrund hell oder dunkel ist. Hiervon kann man sich überzeugen, indem man die Bürette an verschiedenen Stellen des Arbeitsraumes aufstellt.


Fig. 13.

Alle Vorschläge aufzuführen, die gemacht worden sind, ein richtiges Ablesen zu garantieren, würde viel zu

weit führen. Es seien nur einige erwähnt. Eines der ältesten Hilfsmittel besteht darin, den Einfluß des hellen oder dunklen Hintergrundes durch Herstellung eines künstlichen Hintergrundes zu beseitigen. Man klebt ein Stück mattes schwarzes Papier auf weißen Karton, so daß die Trennungslinie scharf und gerade ist, und legt den Karton, die schwarze Hälfte nach unten, gegen die Hinterwand der Bürette, derart, daß die horizontal gehaltene Trennungslinie sich ein wenig unterhalb des tiefsten Punktes des Meniscus befindet. Alsdann schiebt man das Papier langsam in die Höhe, bis zwischen der schwarzen Trennungslinie und der von unten schwarz erscheinenden Oberfläche der Flüssigkeit nur noch ein ganz feiner weißer Streifen erscheint, dessen Lage zwischen zwei

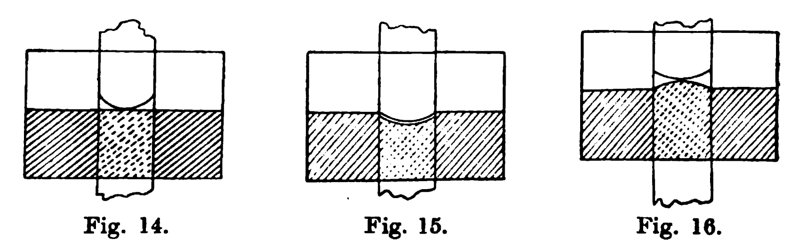


Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16.

Teilstrichen, wenn sie nicht gerade mit einem Strich zusammenfällt, sehr genau abgeschätzt werden kann. Die Höhe des Auges und des Papieres ist richtig, wenn der durch die Flüssigkeit hindurch gesehene Teil der Trennungslinie mit den beiden rechts und links von der Bürette liegenden Teilen genau in einer Geraden liegt (Fig. 14). Hält man das Auge zu hoch, das Papier also zu tief, so erscheint der hinter der Bürette liegende Teil der Trennungslinie wie in Fig. 15, während bei zu tief gehaltenem Auge die Linie wie in Fig. 16 erscheint. Dieses sogenannte „Ablesungsblatt" von Fresenius leistet gute Dienste.

Benutzt man zum Ablesen eine gewöhnliche Taschenlupe von 7 bis 8 cm Brennweite, so wird eine unrichtige Haltung des Auges noch viel deutlicher angezeigt. Man hält die Lupe in solcher Entfernung vor der Bürette, daß die Trennungslinie auf dem Blatt scharf erscheint, wobei das

Auge jedoch nicht nahe an die Lupe herangebracht werden darf. Unter diesen Umständen erscheint nur in einer einzigen Höhenlage des Auges und des Papieres die jetzt aus fünf Stücken *a b c d e* zusammengesetzte Trennungslinie als ununterbrochene Gerade (Fig. 17). Bei zu hoher Haltung des Auges erscheint die Linie unterbrochen wie in Fig. 18, bei zu tiefer Haltung des Auges wie in Fig. 19. Eine falsche Haltung der Lupe bringt ähnliche Verzerrungen des Bildes hervor.

Mit Hilfe dieser einfachen Vorrichtung läßt sich an Büretten von 50 ccm, deren Zehntelstriche etwa 1 mm Abstand von einander haben, ein Viertel dieses Abstandes, also

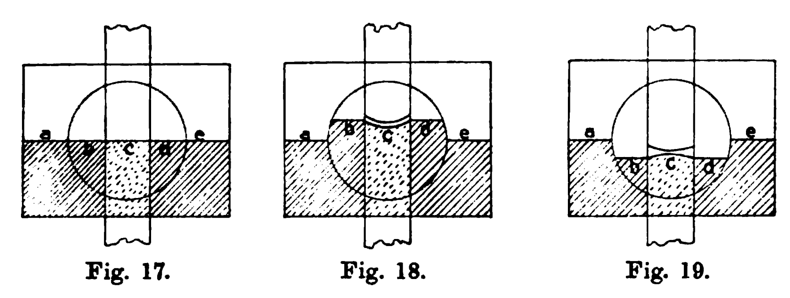


Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19.

0,02 bis 0,03 ccm, mit genügender Genauigkeit abschätzen. Erwägt man, daß man nach der Tabelle S. 71 keine Garantie dafür hat, daß die Einteilung einer 50 ccm-Bürette genauer ist als bis auf 0,04 ccm, so leuchtet ein, daß es keinen Sinn hat, die Genauigkeit bei der Ablesung bei mehr als 25 ccm weiter treiben zu wollen.

Um ein genaues Ablesen zu ermöglichen, hatte O. L. Erdmann[1]) einen Schwimmer konstruiert; es ist dies ein zylindrisches, 40 bis 50 mm langes Glasröhrchen, oben und unten zugeschmolzen, unten mit Schrot oder Quecksilber beschwert, damit es aufrecht schwimmt, und oben mit einer Öse versehen, an der es mittels eines hakenförmig umgebogenen Drahtes oder Glasstabes aus der Bürette herausgezogen werden kann. Der äußere Durchmesser des

1) Journ. f. prakt. Chem. 71, 194 (1857).

Schwimmers muß dem inneren der Bürette so angepaßt sein, daß der Glaskörper frei schwimmen kann, und die Beschwerung ist so bemessen, daß der größte Teil des Glaskörpers sich unter der Oberfläche der Flüssigkeit befindet. Etwa in der Mitte seiner Länge trägt der Schwimmer eine rings um seinen Körper laufende Marke. Die Konstruktion des Schwimmers beruhte auf dem richtigen Prinzip: da die Volummessungen mittels der Bürette durch Differenzablesung geschehen können, so kann man die Messung von der schwierig abzulesenden Flüssigkeitsoberfläche ganz unabhängig machen und an der Stelle ablesen, hinter der sich die Marke auf dem Senkkörper jedesmal befindet. Hierbei wird der parallaktische Fehler wegen der geringen Entfernung zwischen Marke und Teilstrich möglichst vermindert. Es kamen aber nach und nach Zweifel auf über die Genauigkeit des Ablesens mittels Schwimmer, namentlich in den Fällen, wo eine Bürette ohne Schwimmer geeicht, beim Gebrauche aber der Schwimmer benutzt worden war. Daraufhin hat Kreitling im Laboratorium der Normal-Eichungskommission in Berlin die Frage experimentell eingehend geprüft und ist zu folgenden Schlüssen gelangt:

1. Für geeichte Büretten (die ohne Schwimmer geprüft sind) sind Schwimmer auf keinen Fall zu verwenden. Man kann beim Abmessen von Flüssigkeiten aus einer geeichten Bürette, wenn man Schwimmer benutzt, sehr erhebliche Fehler begehen, über deren Sinn und Größe sich nichts voraussagen läßt.

2. Überhaupt ist die Anwendung von Schwimmern nicht ratsam, da die Ergebnisse zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Beobachtern sehr starke Abweichungen gegeneinander zeigen können[1]).

Es ist Kreitling nicht gelungen, eine Erklärung oder eine Gesetzmäßigkeit für die schwankenden Resultate bei

1) Das ganze Beobachtungsmaterial von Kreitlings Untersuchungen ist niedergelegt in der Zeitschr. für angewandte Chemie 1900, 829—836.



Anwendung des Schwimmers zu finden. Vermutlich spielen Capillaritätswirkungen zwischen Schwimmer und Bürettenwand dabei eine Rolle. Diese fallen weg bei Anwendung des Kugelschwimmers von Beutell, welcher, falls er genau senkrecht schwimmt, sehr gute Resultate gibt (Fig. 20). Dieser Schwimmer hat auch den Vorzug, daß er beim Wiederfüllen der Bürette nicht an der Wandung haften bleibt, was bei dem zylindrischen Schwimmer oft der Fall ist. Andere Schwimmerformen s. Fig. 32, 33.

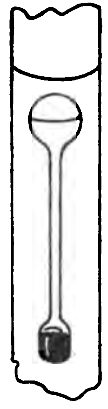


Fig. 20.

Die Normal-Eichungskommission schreibt für die von ihr zu prüfenden Büretten, wie überhaupt von Meßgefäßen, vor, daß die Teilstriche geschlossene Kreislinien darstellen oder wenigstens so weit um das Gefäß herumgezogen sind, daß sie beim Durchsehen auch auf der hinteren Wand der Bürette sichtbar sind. Hierdurch wird, falls die Flüssigkeit genügend durchsichtig ist, jeder Parallaxenfehler natürlich vermieden; jedoch muß die Spiegelwirkung, die verhindert, den tiefsten Punkt des Meniscus scharf zu erfassen, durch einen künstlichen dunklen Hintergrund, wie S. 90 abgehalten werden. Es ist anderseits nicht zu leugnen, daß das Ablesen an rings herum gezogenen Teilstrichen etwas Verwirrendes für das Auge hat, besonders wenn man ohne Lupe abliest.

Die Visierblende von H. Göckel[1]) (Fig. 21). Die Abblendung der störenden Lichtwirkungen, die man mit dem Ablesungsblatt von Fresenius (S. 90) bezweckt, erreicht J. Bergmann[2]) durch eine federnde Klammer aus Holz (ähnlich derjenigen, die man zum Halten von Reagierzylindern benutzt). Die Klammer wird auf die Bürette geklemmt und bis nahe unter den Meniscus heraufgeschoben; hier bewirkt die geschwärzte Oberseite der Klammer die Abblendung,

1) Chem.-Ztg. 27, 1036 (1903).

2) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1898, 853.

ähnlich wie die schwarze Papierhälfte beim Fresenius-schen Blatt. Den weißen Hintergrund bildet eine an die Klammer befestigte Scheibe aus mattem Glase. H. Göckel hat diese Klammer dadurch verbessert, daß er die Wände, welche die Bürette umfassen, genau senkrecht zur geschwärzten Oberseite einrichtete, so daß also die Oberseite senkrecht zur Bürettenachse steht; ferner ist durch ein kräftiges Scharnier dafür gesorgt, daß beim Öffnen und Schließen der Klammer die geschwärzten Oberseiten der beiden Schenkel sich genau in einer Ebene bewegen. Führt man daher die Klammer so nahe wie möglich an den Meniscus heran und visiert über die Oberseite des vorderen Schenkels

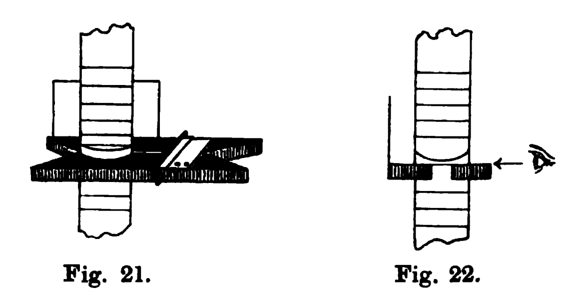


Fig. 21. Fig. 22.

derart, daß die Oberseite des hinteren Schenkels mit ihr in eine Ebene fällt, so läßt sich eine äußerst scharfe Ablesung erzielen (Fig. 22). Den hellen Hintergrund bildet ein an den Hinterschenkel mit einem Zeichennagel befestigtes Blatt weißes Papier. Die Klammer läßt sich auf Büretten von verschiedenem Durchmesser klemmen.

Es seien noch die von Gooch, Schellbach u. a. eingeführten Streifen erwähnt. In die Hinterwand der Bürette ist ihrer ganzen Länge nach ein weißer Emaillestreifen eingebrannt, genügend breit, damit von vorne gesehen, der ganze Hintergrund der Bürette weiß erscheint. Dieser weiße Streifen ist auf seiner Innenseite von oben bis unten mit einem etwa 1 mm breiten blauen Streifen versehen, welcher durch die Flüssigkeit hindurch betrachtet etwa 2 mm breit erscheint. An der Oberfläche der Flüssigkeit erscheinen nun

der durch die Luft gesehene schmale, sowie der durch die Flüssigkeit gesehene verbreiterte Streifen nur durch einen Punkt miteinander verbunden, der ohne Parallaxenfehler eine sehr genaue Ablesung gestattet (Fig. 23).

Gay-Lussacs Bürette (Fig. 24). Diese älteste Form der Bürette wird hier nur im historischen Interesse noch aufgeführt; sie wird kaum mehr benutzt, weder in dieser Gestalt noch in den verschiedenen verbesserten Formen. Der Vorzug, keine Kautschukteile zu besitzen und daher für alle Flüssigkeiten (auch Jod- und Permanganatlösung) brauchbar zu sein, fällt gegenüber den allgemein eingeführten Glashahnbüretten nicht mehr ins Gewicht.

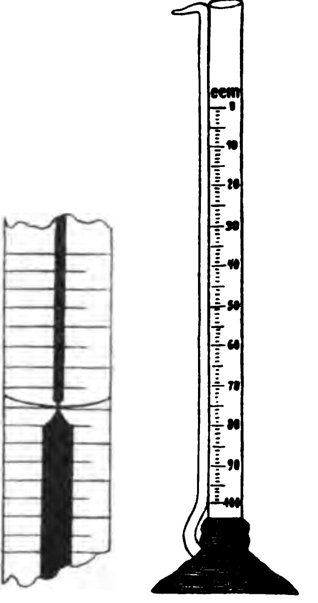


Fig. 23. Fig. 24.

Es muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß Büretten, die beständig mit gewissen Lösungen, namentlich alkalischen gefüllt sind, im Laufe der Zeit eine merkliche Volumzunahme erleiden können. O. Foerster[1]) hat bei Neukalibrierung von Büretten, die jahrelang in genannter Weise gebraucht worden waren, eine Vergrößerung des Inhaltes von 50 auf nahezu 51 ccm festgestellt. Deshalb werden in der landwirtschaftlichen Versuchsstation Dahme, wo diese Beobachtungen gemacht wurden, neue Büretten stets möglichst lange Zeit mit einer ungefähr $^1/_{10}$n-Lauge gefüllt aufbewahrt, ehe sie kalibriert und ihrer Bestimmung übergeben werden.

1) Chem.-Ztg. 28, 147 (1904).

Das titrimetrische System.

Die maßanalytischen Methoden sind erdacht worden zu dem Zweck, Einfachheit und Schnelligkeit in die Ausführung der quantitativ-analytischen Operationen zu bringen. Da Industrie und Handel ihre Wertangaben in Prozent auszudrücken pflegen, so lag es am nächsten, die Ausführung der Methoden so zu gestalten, daß man ohne weitere Rechnung den Prozentgehalt einer untersuchten Substanz an der Bürette ablesen kann. Man kann sich z. B. die Frage stellen: welche Konzentration muß eine Chlornatriumlösung haben, wenn bei jedesmaliger Einwage von genau 1 g eines unreinen Silbers die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter NaCl-Lösung den Prozentgehalt an Silber angeben soll und man nicht mehr als höchstens 100 ccm NaCl-Lösung verbrauchen will.

Aus den gestellten Versuchsbedingungen: 1 g Einwage und Maximalverbrauch von 100 ccm Titerlösung, läßt sich mit Hilfe der stöchiometrischen Verhältnisse, auf denen die Reaktion beruht, die verlangte Konzentration in folgender Weise berechnen.

Aus der Reaktionsgleichung:

$$\underset{107{,}88\ \mathrm{Ag}}{AgNO_3} + \underset{58{,}46}{NaCl} = AgCl + NaNO_3$$

ergibt sich: 1 g reines Ag braucht $\frac{58{,}46}{107{,}88}$ g NaCl (vorausgesetzt, daß die Reaktion praktisch vollständig verläuft). Löst man diese Menge NaCl zu 100 ccm auf, so entspricht 1 ccm dieser Lösung 0,01 g Ag, und n ccm entsprechen 0,01 n g Ag. Daß nun bei dieser Konzentration der Titerlösung die bei der jedesmaligen Einwage von 1 g Metall gefundene Zahl n den Prozentgehalt des Metalls an reinem Silber angibt, folgt aus der Proportion:

$$\begin{array}{cccc} \text{g Metall} & \text{g Ag} & & \%\ \text{Ag} \\ 1 & : 0{,}01\,n & = 100 & : x; \end{array}$$

$$x = n\%.$$

Stellt man sich andere Versuchsbedingungen, soll z. B. der Maximalverbrauch an NaCl-Lösung nur 50 ccm für 1 g reines Silber sein, so löst man die aus der Gleichung berechnete Menge $\frac{58,46}{107,88}$ g NaCl zu 50 ccm auf. In diesem Falle entspricht, nach der Proportion:

$$\begin{array}{ccc} \text{ccm NaCl} & & \text{g reines Ag} \\ 50 & : & 1 \quad = 1 : x, \end{array}$$

woraus x = 0,02, 1 ccm NaCl-Lösung 0,02 g Ag;

dann zeigt aber 1 ccm NaCl-Lösung 2 % Ag an, nach der Proportion:

$$\begin{array}{ccc} \text{g Metall} & & \text{g Ag} \\ 1 & : & 0,02\,n = 100 : x, \end{array}$$

woraus $x = 2\,n\%$.

Diese Beispiele werden genügen, um zu zeigen, in welcher Weise man in jedem Falle die Titerlösung einzurichten hat, damit sie den jeweilig gestellten Versuchsbedingungen entspricht.

In ähnlicher Weise werden tatsächlich Titerlösungen zur Bestimmung des Prozentgehaltes der Silberlegierungen hergestellt.

Nehmen wir ein Beispiel aus der Alkalimetrie. Gesetzt, man will Soda (Natriumcarbonat) mit einer Lösung von reiner krystallisierter Oxalsäure titrieren, unter ähnlichen Bedingungen wie vorhin, daß nämlich bei Einwage von 1 g Soda jedes Kubikzentimeter Oxalsäurelösung 1% Na_2CO_3 anzeigen und der Maximalverbrauch 100 ccm Säurelösung betragen soll. Nach der Gleichung:

$$(1)\quad \underset{106}{Na_2CO_3} + \underset{126,06}{(H_2C_2O_4 + 2\,H_2O)} = Na_2C_2O_4 + CO_2 + 3H_2O$$

verlangt 1 g Na_2CO_3 $\frac{126,06}{106}$ g krystallisierte Oxalsäure zur Sättigung. Man hat also diese Menge Säure in 100 ccm zu lösen (ähnlich wie bei der Silbertitration, s. vorhin), um bei

der Einwage von 1 g einer unreinen Soda deren Prozentgehalt durch die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Oxalsäurelösung zu erhalten.

Nun läßt sich Kaliumcarbonat ebenso mit Oxalsäure titrieren wie Natriumcarbonat, nach der Gleichung:

$$(2)\quad \underset{138,2}{K_2CO_3} + \underset{126,06}{(H_2C_2O_4 + 2\,H_2O)} = K_2O_2O_4 + CO_2 + 3\,H_2O.$$

Während aber nach Gleichung (1) 126,06 g Oxalsäure 106 g Na_2CO_3 sättigen, sättigt dieselbe Menge Säure nach Gleichung (2) 138,2 g K_2CO_3. Bei einer Einwage von 1 g K_2CO_3 würde die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Oxalsäure also im zweiten Falle nicht Prozent Kaliumcarbonat anzeigen. Man wäre vielmehr genötigt, eine andere Oxalsäurelösung herzustellen, die $\frac{126,06}{138,2}$ g krystallisierte Säure enthält.

Wollte man ferner anstatt der Carbonate die Alkalihydroxyde mit derselben Säure titrieren, so würden bei Einwagen von 1 g der Hydroxyde ebenfalls keine Prozent NaOH oder KOH angezeigt werden, wie sich aus folgenden Gleichungen ergibt:

$$(3)\quad \underset{2\cdot 40,01}{2\,NaOH} + \underset{126,06}{(H_2C_2O_4 + 2\,H_2O)} = Na_2C_2O_4 + 4\,H_2O.$$

$$(4)\quad \underset{2\cdot 56,01}{2\,KOH} + \underset{126,06}{(H_2C_2O_4 + 2\,H_2O)} = K_2C_2O_4 + 4\,H_2O.$$

Es müßten also wieder zwei andere Säurekonzentrationen hergestellt werden, wenn man bei Einwage von 1 g der verschiedenen Substanzen Prozent an der Bürette ablesen wollte; dies wäre aber sehr unpraktisch.

Wollte man dagegen mit ein und derselben Säure für alle 4 Fälle auskommen und Prozente an der Bürette ablesen, so müßte man in den drei letzten Fällen nicht 1 g Substanz einwägen, sondern

für K_2CO_3 wäre die Einwage $\frac{138,2}{106}$ g,

für NaOH wäre die Einwage $\frac{2.40,01}{106}$ g,

für KOH „ „ „ $\frac{2.56,01}{106}$ g.

Dieses Verfahren wäre jedenfalls praktischer als die Herstellung der verschiedenen Titersäuren; es läge schon System darin, aber doch nur ein solches, das auf einer willkürlich angenommenen Grundlage beruhte; denn es ist kein Grund einzusehen, warum man die Konzentration der Oxalsäure auf Natriumcarbonat und warum nicht auf eine der drei übrigen Substanzen beziehen sollte. Wenn nun aber doch einmal die Einwagen verschieden sein müssen, so ist es auch rationeller, die Konzentration der Oxalsäure, die, wie die übrigen Zahlen zeigen, mit dem Molekulargewicht der Oxalsäure im Zusammenhang steht, von dem willkürlichen Divisor 106 unabhängig zu machen und sie unmittelbar aus den Zahlenwerten der Gleichungen (1) (2) (3) (4) abzuleiten. Man könnte z. B. der Oxalsäurelösung eine solche Konzentration geben, daß 1 Liter Lösung 1 Mol, d. h. das Molekulargewicht der Säure in Gramm ausgedrückt, also 126,06 g Oxalsäure enthält. Alsdann könnte man mit Hilfe von Gleichungen, wie (1) bis (4), für jede, mit Oxalsäure in ähnliche Reaktion tretende Substanz berechnen, wieviel Gramm der Substanz von 1 ccm Oxalsäurelösung angezeigt würden, und man könnte ferner, wie vorhin gesagt, für jede Substanz die Einwage so berechnen, daß die Ablesung an der Bürette sofort Prozente angibt. Nun haben aber solche molekulare Lösungen noch eine Unbequemlichkeit; dies wird sich später aus den Anwendungen besser erkennen lassen. Hier möge nur auf folgendes hingewiesen werden. Anstatt Oxalsäure werden auch andere Säuren zum Titrieren benutzt, z. B. Chlorwasserstoffsäure. Die molekulare Lösung dieser Säure enthält HCl = 36,47 g Chlorwasserstoff im Liter. Die Sättigung des Na_2CO_3 erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{106}{Na_2CO_3} + \underset{2.36,47}{2.HCl} = 2\,NaCl + CO_2 + H_2O.$$

Die 106 g Na_2CO_3 erfordern also in Gramm das doppelte des Molekulargewichts des HCl, oder umgekehrt, 1 Liter der molekularen Chlorwasserstoffsäure sättigt nur $\frac{106}{2}$ g Na_2CO_3, während nach Gleichung S. 97 1 Liter molekulare Oxalsäure 106 g Na_2CO_3 sättigt.

Um das System daher noch einheitlicher zu gestalten, um zu erreichen, daß z. B. zur Sättigung derselben Gewichtsmenge Na_2CO_3 gleiche Volume Oxalsäure und Chlorwasserstoffsäure verbraucht werden, hat F. Mohr das System nicht auf die Molekulargewichte, sondern auf die Äquivalentgewichte gegründet. Nach Mohrs titrimetrischem System enthält jede Titerflüssigkeit, die als Normallösung bezeichnet wird, im Liter 1 Äquivalent, in Gramm ausgedrückt, des wirksamen Körpers.

Was man in der Maßanalyse unter Äquivalentgewicht einer Substanz zu verstehen hat, ist durch eine knappe Definition nicht recht klar zu machen. Wir müssen daher etwas weiter ausholen. Nehmen wir — nur zur Versinnlichung — einmal an, wir könnten eine Lösung von Wasserstoff und eine Lösung von Sauerstoff herstellen, derart, daß beim Zusammenbringen der beiden Lösungen sich Wasser bildet nach der Gleichung:

$$\underset{2.1,01}{H_2} + \underset{16}{O} = H_2O.$$

Nehmen wir ferner an, die Wasserstofflösung enthielte in 1 Liter 1,01 g Wasserstoff und fragen, wieviel Gramm Sauerstoff müssen in 1 Liter Sauerstofflösung enthalten sein, wenn beim Vermischen von 1 Liter H und 1 Liter O sich nach der vorstehenden Gleichung glatt Wasser bilden soll. Man erkennt ohne weiteres aus den Zahlenwerten der Gleichung, daß die Sauerstofflösung $\frac{16}{2} = 8$ g O im Liter enthalten muß.

Wären in ähnlicher Weise Reaktionen möglich nach den Gleichungen:

$$\underset{1,01}{H} + \underset{126,92}{J} = HJ,$$

$$\underset{3.1,01}{3\,H} + \underset{31,04}{P} = H_3P,$$

so müßte ein Liter Jodlösung 126,92 g J, ein Liter Phosphorlösung $\frac{31,04}{3} = 10,35$ g P enthalten.

In den drei angenommenen Fällen kann man die Substanzmengen 126,92 g J, $\frac{16}{2}$ g O und $\frac{31,04}{3}$ g P dem 1,01 g H äquivalent nennen, und aus der allgemeinen Chemie ist bekannt, daß die Gewichtsmengen verschiedener Substanzen, die mit einer beliebigen Gewichtsmenge einer als Grundlage angenommenen anderen Substanz äquivalent sind, auch unter sich äquivalent sind; demnach sind im vorhergehenden Beispiele 126,92 g J^{I} äquivalent mit $\frac{16}{2}$ g O^{II} und mit $\frac{31,04}{3}$ g P^{III}. Man sieht auch, daß die Äquivalentgewichte und die Valenz in naher Beziehung zu einander stehen, derart, daß die Äquivalentgewichte gleich sind den Quotienten der Atomgewichte durch die Valenzzahlen; die den Symbolen beigefügten römischen Ziffern bedeuten die Valenzen der Elemente.

Aus den drei Beispielen würde sich die Definition ableiten: Äquivalentgewicht, in Gramm ausgedrückt, ist die Menge eines Körpers, die sich mit 1,01 g Wasserstoff verbindet. Diese Definition bleibt bestehen, auch wenn die Verbindung von H mit dem Körper (z. B. zu H_2O, HJ, H_3P) nicht in Lösung, sondern auf andere Weise möglich ist.

Nicht alle Körper verbinden sich indes mit Wasserstoff; die Frage ist daher: wie stellt man das Äquivalentgewicht solcher Körper und überhaupt von Verbindungen fest?

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich schon, daß wir, anstatt das Verhalten eines Körpers gegen Wasserstoff, ebensogut sein Verhalten gegen ein anderes Element, dessen Äquivalenz in bezug auf Wasserstoff bekannt ist, zur Feststellung des Äquivalentgewichtes nehmen können. Hierzu

kann aber auch die Menge des Elementes dienen, die bei einer Reaktion des Körpers frei wird oder in Reaktion tritt.

Läßt man Kaliumjodat auf Kaliumjodid in Gegenwart von Schwefelsäure einwirken, so werden nach der Gleichung:

$$KJO_3 + 6\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,H_2SO_4 + KJ + 3\,H_2O + 6\,J$$

214,02 6.166,02

6 Atome J frei aus dem KJ, und zwar infolge der oxydierenden Wirkung des Jodats auf das Jodid. Da die 6 Atome J mit 6 Atomen H äquivalent sind, so muß das Molekulargewicht des KJO_3 214,02 in Gramm durch 6 geteilt werden, um mit einem Gramm-Atom Jod oder 1,01 g H äquivalent zu sein. Das Äquivalentgewicht des Kaliumjodats ergibt sich daher zu $\frac{214,02}{6}$ g.

Im vorhergehenden Beispiele wurde das Äquivalentgewicht einer Substanz hergeleitet aus der Menge eines einwertigen Elementes, welche bei der Reaktion der Substanz auf eine andere aus dieser frei gemacht wird. Das folgende Beispiel zeigt eine Reaktion, bei welcher ein einwertiges Element, Jod, auf eine Substanz einwirkt, dabei gegebunden wird und auf diese Weise zur Feststellung des Äquivalentgewichtes der Substanz führt:

$$2\,J + 2(Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O) = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6 + 10\,H_2O$$

2.126,92 2.248,24

Hierbei reagiert 1 Atom Jod auf 1 Molekül Natriumthiosulfat, und da 1 Atom Jod in Gramm äquivalent ist mit 1,01 g H, so ist das Äquivalentgewicht des Thiosulfats 248,24 g. Auf dieser Reaktion beruht die ganze Jodometrie.

Äquivalentgewichte in der Sättigungsanalyse lassen sich leicht aus dem Äquivalentgewicht der Chlorwasserstoffsäure herleiten; dieses ist, wie sich ohne weiteres aus der Gleichung:

$$H + Cl = HCl$$

1,01 35,46 36,47

ergibt, gleich 36,47 g.

Wirkt Chlorwasserstoffsäure sättigend (neutralisierend) auf Natriumhydroxyd ein, so erfolgt die Reaktion:

$$\underset{36,47}{HCl} + \underset{40,01}{NaOH} = NaCl + H_2O,$$

und hiernach ergibt sich das Äquivalentgewicht des NaOH zu 40,01 g.

Die Sättigung der Schwefelsäure durch Natriumhydroxyd findet statt nach der Gleichung:

$$\underset{2\,.\,40,01}{2\,NaOH} + \underset{98,09}{H_2SO_4} = Na_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Das Äquivalentgewicht der Schwefelsäure ist demnach $\frac{98,08}{2}$ g.

Durch ähnliche Überlegungen, die sich immer an die Reaktionsgleichung anknüpfen müssen, kann man die Äquivalentgewichte für andere, bei den Sättigungsanalysen in Frage kommende Substanzen feststellen.

Dies gilt auch für die Reagenzien bei den Fällungsanalysen, z. B.:

$$(1) \qquad \underset{36,47}{HCl} + \underset{169,89}{AgNO_3} = AgCl + HNO_3.$$

Das Äquivalentgewicht des Silbernitrats ist hiernach gleich 169,89.

$$\underset{244,33}{(BaCl_2 + 2\,H_2O)} + \underset{98,09}{H_2SO_4} = BaSO_4 + 2\,HCl + 2\,H_2O.$$

Da das Äquivalentgewicht der H_2SO_4 gleich $\frac{98,09}{2}$ ist, wie vorhin gezeigt, so ist dasjenige des Baryumchlorids gleich $\frac{244,33}{2}$. Will man beim Gebrauche einer Normallösung an der Bürette sofort den Gehalt der titrierten Substanz in Prozent ablesen, so muß als Einwage der zu titrierenden Substanz $^1/_{10}$ des Äquivalentgewichtes der darin zu bestimmenden Verbindung genommen werden. Soll z. B.

mit einer Normal-HCl der Gehalt eines unreinen Silbernitrats an $AgNO_3$ bestimmt werden, so müßte man nach Gleichung (1) 16,989 g der unreinen Substanz abwägen. Werden dann n ccm Normal-HCl verbraucht, so enthält das Silbernitrat n% $AgNO_3$; denn

1 ccm Normal-HCl entspricht 0,16989 g $AgNO_3$, n ccm entsprechen 0,16989 n g $AgNO_3$.

Die Proportion

$$16{,}989 : 0{,}16989\,n = 100 : x\%$$

woraus $x = n\%$, zeigt die Richtigkeit des Verfahrens.

Bei Anwendung von Zehntel-Normallösungen muß man zu demselben Zweck $^1/_{100}$ des Äquivalentgewichtes anwenden.

Die angeführten Beispiele zeigen, wie das titrimetrische System auf der Annahme des Gewichtes 1,01 g Wasserstoff als Grundlage beruht, indem als Äquivalent in Gramm diejenige Menge eines Körpers zu verstehen ist, welche 1,01 g Wasserstoff entweder austauscht, ersetzt oder bindet oder überhaupt, mittelbar oder unmittelbar, in chemische Reaktion bringt.

Die Einheitlichkeit, welche dieses System in die Ausführung der Analysen bringt, besteht nun in folgendem: die Lösungen, die ein Äquivalentgewicht der Substanz (auch Normalgewicht genannt) im Liter enthalten, also die Normallösungen, sind so beschaffen, daß wenn eine Lösung A mit verschiedenen anderen Lösungen B, C usw. in Reaktion treten kann, ein gewisses Volum von A genau das gleiche Volum von B oder C usw. erfordert, damit die Reaktion verläuft, ohne einen Überschuß der einen oder anderen Lösung zu lassen.

Demnach sättigen z. B. 10 ccm einer Normal-HCl-Lösung genau 10 ccm einer Normal-NaOH-Lösung oder einer Normallösung von Na_2CO_3, $Ba(OH)_2$ usw., und 10 ccm Normal-HCl-Lösung fällen auch 10 ccm Normal-$AgNO_3$-Lösung vollständig aus; es bleibt weder ein Überschuß von der einen noch von der anderen Substanz.

Dies gilt indes nicht für alle Normallösungen ohne Ausnahme. Das S. 102 erwähnte Kaliumjodat wirkt in dem erwähnten Beispiele oxydierend auf Kaliumjodid; es wirkt aber auch fällend auf Silbernitrat nach dem Schema:

$$\underset{214,02}{KJO_3} + \underset{169,89}{AgNO_3} = AgJO_3 + KNO_3.$$

Nach S. 102 enthält die Normallösung des KJO_3 $\frac{214,02}{6}$ g des Salzes; nach S. 103 enthält die Normallösung des $AgNO_3$ 169,89 g von diesem Salz. Nach der vorstehenden Gleichung würden daher 10 ccm Normal-KJO_3 nur $^{10}/_6$ ccm Normal-$AgNO_3$ fällen.

Ein anderes Beispiel. Das Kaliumbijodat, ebenfalls ein Oxydationsmittel, wirkt oxydierend auf Kaliumjodid nach der Gleichung:

$$\underset{389,95}{KH(JO_3)_2} + \underset{12\,.\,166,02}{12\,KJ} + 6\,H_2SO_4 = 6\,K_2SO_4 + KJ + HJ$$
$$+ 6\,H_2O + 12\,J.$$

Hiernach, und nach dem, was S. 102 am Kaliumjodat gezeigt wurde, muß die Normallösung des Kaliumbijodats $\frac{389,95}{12}$ g $KH(JO_3)_2$ enthalten; denn es werden bei der Reaktion 12 Atome J (äquivalent mit $12 \times 1,01$ g H) aus dem KJ in Freiheit gesetzt.

Anderseits wirkt das Kaliumbijodat, als saures Salz, sättigend (neutralisierend) auf Kaliumhydroxyd:

$$\underset{389,95}{KH(JO_3)_2} + \underset{56,11}{KOH} = 2\,KJO_3 + H_2O.$$

Von einer wie vorhin bereiteten Normallösung $KH(JO_3)_2$, die $\frac{389,95}{12}$ g Salz im Liter enthält, würden, nach vorstehender Gleichung, 10 ccm nur $^{10}/_6$ ccm der nach S. 103 bereiteten Normal-NaOH-Lösung sättigen.

In dem ersten Beispiel wirkt die Lösung einmal oxydierend, das andere Mal fällend; in dem zweiten Beispiel einmal oxydierend, das andere Mal sättigend.

In dem folgenden Beispiele wirkt die Lösung in beiden Fällen oxydierend, aber in verschiedener Weise: in saurer Lösung wirkt Kaliumpermanganat auf Ferrosulfat nach dem Schema:

$$\underset{2\,.\,158{,}03}{2\,KMnO_4} + \underset{10\,.\,55{,}85\,g\,Fe}{10\,FeSO_4} + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O;$$

in neutraler Lösung wirkt dasselbe Salz auf Mangansulfat nach dem Schema:

$$\underset{2\,.\,158{,}03}{2\,KMnO_4} + \underset{3\,.\,54{,}93\,g\,Mn}{3\,MnSO_4} + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Der Unterschied tritt deutlicher hervor, wenn man die Reaktionsgleichungen in ihrer einfachsten Form hinschreibt:

$$\text{(I)} \qquad \underset{211{,}86}{Mn_2O_7} + 10\,FeO = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO,$$

$$\text{(II)} \qquad Mn_2O_7 + 3\,MnO = 2\,MnO_2 + 3\,MnO_2.$$

Bei der Reaktion (I) gibt das Manganheptoxyd 5 Atome Sauerstoff ab, die 10 Moleküle FeO zu 5 Molekülen Fe_2O_3 oxydieren. Bei (II) gibt das Oxyd nur 3 Atome O ab, welche 3 Moleküle MnO zu 3 Molekülen MnO_2 oxydieren. Da 5 Atome O in Gramm äquivalent sind mit $10 \times 1{,}01$ g H, so muß die Normallösung $\frac{211{,}86}{10}$ g Mn_2O_7 enthalten, oder die Lösung des $KMnO_4$, von welchem 2 Moleküle 1 Molekül Mn_2O_7 enthalten, muß aus $\frac{2\,.\,158{,}03}{10}$ g $KMnO_4$ hergestellt werden.

Im Falle (II), wo nur 3 Atome O zur Wirkung kommen, muß die Normallösung $\frac{2\,.\,158{,}03}{6}$ g $KMnO_4$ enthalten.

Ähnliche Fälle gibt es noch mehr. Daraus geht hervor, daß das Äquivalentgewicht einer Titersubstanz keine unveränderliche Größe wie das Atomgewicht ist; sondern, ähnlich wie die Valenz eines Elementes verschieden sein kann, je nach seinen Verbindungen ($Sb^{III}Cl_3$, $Sb^{V}Cl_5$), so ist auch die Äquivalenz verschieden je nach der Reaktion, in welche die betreffende Substanz eintritt, und das Äquivalentgewicht muß, behufs Herstellung einer Normallösung, jedesmal aus der Gleichung, welche die betreffende Reaktion veranschaulicht, abgeleitet werden.

Hierdurch geht aber die allgemeine Gültigkeit des titrimetrischen Systems verloren. Dieses System hatte in der ersten Zeit, wo noch verhältnismäßig wenige maßanalytische Methoden bekannt waren, allgemeine Gültigkeit. Für diese speziellen Methoden hat es ja auch noch heute Gültigkeit; allein seitdem die Zahl der Titersubstanzen sich erheblich vermehrt hat, und da ihre Zahl auch noch immer im Wachsen begriffen ist, kann das titrimetrische System nicht mehr die ursprüngliche Bedeutung haben.

Hierzu kommt, daß auch der mit dem Äquivalentgewicht verknüpfte Begriff „Normallösung" hin und wieder eine andere Bedeutung hat, als die oben definierte. In den Münzlaboratorien heißt „Normalsilberlösung" eine Lösung, die 10 g Silber im Liter enthält, demzufolge heißen auch die mit dieser Silberlösung äquivalenten Lösungen von NaCl, HBr usw. normale, also in ganz anderer Bedeutung als im „System".

Was die Praxis der Sättigungsanalysen anlangt, so stellt auch hierbei die Großindustrie ihre Titerflüssigkeiten mit Vorliebe so ein, daß die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Titerlösung sofort Prozent der untersuchten Substanz angibt (vgl. S. 97), z. B. die Probesäure in der Sodaindustrie. Ebenso benutzt die Eisenindustrie meist Lösungen von Kaliumpermanganat, die nicht streng normal oder zehntelnormal, sondern die auf eine dem Zweck der Anwendung entsprechende Menge Eisen eingestellt sind. Dies ist um so mehr gerechtfertigt, als Titerlösungen, die nicht

unveränderlich sind, z. B. Kaliumpermanganat, von Zeit zu Zeit auf ihren Wirkungswert geprüft werden müssen. Es ist alsdann einfacher, die Zahl zu berechnen, welche angibt, wie viel Gramm Eisen von 1 ccm der Permanganatlösung angezeigt werden, als die Titerlösung jedesmal wieder auf ihren ursprünglichen Gehalt zu bringen. Und dieselbe Lösung dient alsdann auch zur Titration des Mangangehaltes eines Hüttenproduktes, indem man aus dem festgestellten Wert für Eisen mit Hilfe der Gleichungen (I) und (II) den „Mangantiter" oder „Manganfaktor" berechnet (s. Oxydationsmethoden).

Es kommt auch vor, daß eine Lösung, die ursprünglich genau „normal" eingerichtet worden war, bei späterer Prüfung sich als nicht mehr „normal" erweist. Auch in diesem Falle ist es meist einfacher, den „Faktor" zu berechnen, als die Lösung wieder durch Verdünnen oder durch Zusatz von Titersubstanz normal zu machen, was stets mehrfache Kontrollversuche erfordert. Man bezeichnet alsdann die Lösung z. B. als 0,9 normal, 1,05 normal. Findet man z. B., daß von der zu kontrollierenden Titerlösung 25,5 ccm verbraucht werden zur Titration von 25 ccm einer genau normalen Gegenflüssigkeit, so ergibt die Proportion:

$$\begin{matrix} \text{ccm x-normal} & & \text{ccm normal} & \\ 25{,}5 & : & 25 & = 1 : x, \end{matrix}$$

daß die untersuchte Lösung $\frac{25}{25{,}5} = 0{,}9804$ normal ist.

Man bestimmt also die „Normalität" der Titerflüssigkeit.

Die im Buche bei der Beschreibung der Methoden vorkommenden Rechnungen werden meist sowohl auf normale als auf beliebige (empirische) Titerlösungen bezogen. Die letztgenannten Rechnungen haben, weil sie sich immer auf die der Titration zugrunde liegende Reaktionsgleichung beziehen müssen, den Vorteil, daß sie mit der jeweiligen Reaktion vertrauter machen, wie denn überhaupt von allen

Zweigen der analytischen Chemie die Maßanalyse die für die Kenntnis der stöchiometrischen Verhältnisse instruktivsten Aufgaben enthält.

Sättigungsanalysen.

Alkalimetrie und Acidimetrie.

Wenn auch der Zweck der Sättigungsanalysen verschieden ist, je nachdem man den Gehalt einer Substanz an Base oder an Säure bestimmen will, so ist doch kein prinzipieller Unterschied zwischen den alkalimetrischen und acidimetrischen Methoden zu machen. Handelt es sich um die Bestimmung einer Base, so liegt es im Prinzip am nächsten, die Lösung der Base mit einer Säure von bekanntem Wirkungswerte bis zum Eintritt der durch einen Indikator angezeigten Endreaktion zu titrieren. Aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Säure und der Zahl, die angibt, wieviel Gramm Base durch 1 ccm der Säure neutralisiert werden (Wirkungswert der Titersäure), läßt sich der Gehalt der Lösung an Base berechnen. Umgekehrt erscheint es am einfachsten, den Gehalt einer Säure durch eine basische Flüssigkeit zu bestimmen, deren Wirkungswert der Säure gegenüber bekannt ist. Nun ist es aber in manchen Fällen zweckmäßig, eine Base z. B. in der Weise zu bestimmen, daß man eine abgemessene Menge einer Säure hinzufügt, und zwar in solcher Menge, daß die Säure im Überschuß vorhanden ist, und daß man alsdann diesen Überschuß bestimmt (zurücktitriert) durch eine basische Flüssigkeit, deren Wirkungswert der Säure gegenüber bekannt ist. In diesem Falle endigt also die Bestimmung der Base mit der Bestimmung einer Säure, die alkalimetrische Bestimmung ist somit in eine acidimetrische umgewandelt. In ähnlicher Weise kann eine acidimetrische Bestimmung in eine alkalimetrische umgewandelt werden. Solche Fälle werden wir weiterhin kennen lernen, und sie werden hier nur erwähnt, um das oben Gesagte zu beweisen, daß nämlich zwischen alkali-

metrischen und acidimetrischen Methoden kein prinzipieller Unterschied besteht.

Die Hauptsache, auf die es bei beiden Arten von Bestimmungen ankommt, ist, eine zuverlässige „Ursubstanz" zu haben, d. h. eine Substanz, die vollkommen rein ist, eine genau bekannte Zusammensetzung hat und sich zum Wägen eignet. Ob diese Substanz nun eine Base oder eine Säure ist, sich also zum Einstellen einer sauren oder basischen Titerflüssigkeit eignet, ist nach dem oben Gesagten gleichgültig. Sobald man nur eine richtig eingestellte Titerflüssigkeit besitzt, ist es leicht, die Gegenflüssigkeit auf diese einzustellen.

Betrachten wir zunächst einige Substanzen, die sich zur Einstellung von Säuren eignen, also Substanzen mit basischem Charakter. Gay-Lussac hatte zu diesem Zweck calcinierte Soda, Natriumcarbonat, gewählt, und wir werden sehen, daß dieses Salz auch heute noch das geeignetste ist. Vor allen Dingen ist aber zu beachten, daß man sich niemals auf die von den Lieferanten garantierte Reinheit blindlings verlassen darf. So viel ist sicher, daß der Analytiker keine Zeit mehr damit zu verlieren braucht, sich seine Soda durch Umkrystallisieren von gewöhnlicher Handelssoda selbst herzustellen; das unter der Bezeichnung „chemisch reine Soda" käufliche Produkt ist brauchbar, wenn es folgenden Anforderungen in bezug auf Reinheit genügt.

Die Lösung von 2 bis 3 g der Soda in destilliertem Wasser muß vollständig klar sein. Diese Lösung, mit reiner Salzsäure übersättigt, darf sich auf Zusatz von Chlorbaryum nicht trüben (Verunreinigung mit Natriumsulfat)[1]). Eine gleiche Menge Soda, in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat versetzt, darf keine Trübung von Chlorsilber zeigen (Verunreinigung mit

1) Die Lösung muß genügend mit Wasser verdünnt sein, damit sich kein Chlorbaryum ausscheidet; ein solcher Niederschlag löst sich leicht auf vermehrten Zusatz von Wasser.



Chlornatrium)[1]). Diese Proben genügen, um über die Reinheit der Soda ein Urteil zu haben, und sie sollten mit jeder neu bezogenen Menge angestellt werden. Die Soda muß ferner vollständig wasserfrei sein und darf nicht mehr und nicht weniger Kohlensäure enthalten, als der Formel Na_2CO_3 entspricht. Natriumcarbonat gibt in starker Hitze eine geringe Menge Kohlendioxyd ab, wandelt sich also zum Teil in Na_2O um. Dieser Umstand hat die Soda als Ursubstanz eine Zeitlang in Verruf gebracht, weil man die Bedingungen nicht kannte, das Salz vollständig zu trocknen, ohne die genannte Zersetzung herbeizuführen. G. Lunge[2]) hat jedoch hierfür ein ganz sicheres Verfahren kennen gelehrt, das in folgendem besteht. Man füllt einen Platintiegel, etwa zur Hälfte mit der Soda, stellt ihn in ein Sandbad, derart, daß der Sand den Tiegel außen so hoch umgibt, wie die Soda innen reicht, steckt ein gewöhnliches Thermometer in den Sand dicht neben dem Tiegel oder auch in die Soda selbst und erhitzt langsam oder schnell, unter öfterem Umrühren, bis die Temperatur auf etwa 270° gestiegen ist. Danach regelt man die Erhitzung so, daß die Temperatur nicht über 300° steigt. Eine halbe Stunde Erhitzen in diesem Temperaturintervall zwischen 270 und 300°, ebenfalls unter häufigem Umrühren mit dem Platinspatel oder einem abgeflachten Glasstabe, genügt, um alles Wasser aus 5 bis 6 g Soda auszutreiben; sich von der Gewichtskonstanz durch Wägen zu überzeugen, ist kaum nötig. Daß bei der beschriebenen Art des Erhitzens kein Natriumoxyd gebildet wird, hat Lunge durch zahlreiche Versuche festgestellt.

Soll nun die Soda sofort zur Titerstellung benutzt werden, so bringt man den noch warmen Tiegel in den Exsiccator und nach dem Erkalten, mit dem Deckel bedeckt, auf die Wage und tariert. Alsdann nimmt man mit dem

1) In anbetracht der großen Empfindlichkeit der Reaktion (0,1 mg NaCl in 100 ccm gibt noch eine deutliche Trübung) braucht man bei Beurteilung der Reinheit aufgrund dieser Probe nicht allzuängstlich zu sein.

2) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1904, 232.

Spatel 3 bis 5 Proben von je 1 bis 2 g heraus, deren Gewicht man bei jedesmal bedecktem Tiegel durch Differenz bestimmt, und bringt die Proben in bereitstehende Bechergläser.

Will man dagegen die Soda einige Zeit aufbewahren, so füllt man sie noch warm aus dem Tiegel in ein gut schließendes Wägegläschen und bewahrt dieses im Exsiccator für spätere Wägungen auf.

Im vorhergehenden wurde vorausgesetzt, daß man „chemisch reine Soda" besitzt. Wenn ein solches Produkt aber auch von Unreinigkeiten frei befunden und nach dem beschriebenen Verfahren richtig getrocknet wurde, so ist man doch nicht sicher, daß der Calcinierungsprozeß in der Fabrik richtig durchgeführt worden ist, daß die Soda also frei von Natriumoxyd ist. Hiervon kann man sich dadurch überzeugen, daß man die Lösung von etwa 2 g Soda mit einer neutralen Chlorbaryumlösung im Überschuß versetzt und die über dem Niederschlage von Baryumcarbonat stehende Lösung gegen rotes Lackmuspapier oder Phenolphthalein auf einen Gehalt von Natriumhydroxyd prüft.

Eine genaue Probe auf Natriumhydroxyd in Natriumcarbonat, die auch, wenn nötig, die Menge Hydroxyd angibt, besteht nach S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen[1]) in folgendem. Man verkocht 200 ccm mit Phenolphthalein versetztes Wasser in einem Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas, unter beständigem Durchleiten von kohlensäurefreier Luft, bis auf etwa 100 ccm. In dem noch warmen (s. S. 145) Wasser löst man 2 g der zu prüfenden Soda und gleich nach erfolgter Lösung ca. 8 g Chlorbaryum, unter fortwährendem Einleiten von reiner Luft. Man schüttelt bis alles gelöst ist, kühlt ab und kann, wenn die Flüssigkeit rot ist, mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure bis auf Entfärbung titrieren. Werden hierbei nicht mehr als etwa 0,15 ccm $^1/_{10}$ n-Salzsäure verbraucht, so kann die Soda als praktisch frei von Hydroxyd betrachtet werden.

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 45, 220 (1906).



Besitzt man nun kein gegen alle Proben stichhaltiges Natriumcarbonat, so kann man sich das Salz leicht aus Natriumhydrocarbonat (Natriumbicarbonat, doppeltkohlensaurem Natron) $NaHCO_3$ herstellen. Dieses Salz kommt schon im gewöhnlichen Zustande im Handel reiner vor als die Soda. Wird eine Probe Bicarbonat von Unlöslichem frei, aber mit wenig Sulfat oder Chlorid verunreinigt befunden, so kann man das Salz wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht durch Waschen mit kleinen Mengen kalten Wassers von diesen Verunreinigungen befreien. Nach folgendem Verfahren von B. Reinitzer[1]) kann man aber selbst aus mit unlöslichen Stoffen verunreinigtem Bicarbonat reines Salz herstellen. Man erwärmt etwa 250 ccm destilliertes Wasser in einem hohen Becherglase (am besten aus Jenaer Glas) auf 80° und trägt kleine Mengen Bicarbonat unter Umrühren ein, so lange, bis ein Teil davon ungelöst bleibt. Dabei entwickelt sich Kohlendioxyd unter so heftigem Aufschäumen, daß bei ungenügendem Steigraum ein Übersteigen der Lösung stattfindet. Die Lösung filtriert man durch ein Faltenfilter im Warmwassertrichter in einen Kolben und kühlt sie auf 10 bis 15° ab. Dabei scheidet sich eine reichliche Menge eines grobkrystallinischen Salzes ab, welches ein Gemenge von Bicarbonat, $NaHCO_3$, mit künstlicher Trona ($Na_2CO_3 + NaHCO_3 + 2\,H_2O$) ist. Die Trennung des Salzes von der Mutterlauge, welche die löslichen Verunreinigungen des ursprünglichen Bicarbonats enthält, läßt sich leicht bewirken, indem man die Masse in einen mit einem Platinkonus, oder, nach Lunge, einfach in einen mit einem Glasstopfen unvollkommen geschlossenen Trichter bringt und absaugt. Verunreinigung mit Papierfasern wird dadurch vermieden. Man wäscht das Salz wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers, die man jedesmal so vollständig wie möglich absaugt, trocknet es scharf, zerreibt die Krystalle und bewirkt die Umwandlung in wasserfreies Carbonat im Platintiegel, wie oben angegeben.

---

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1894, 551.

Man kann Lunge vollkommen beipflichten, wenn er die in beschriebener Weise hergestellte Soda die sicherste, genaueste und billigste Ursubstanz für Acidimetrie und Alkalimetrie nennt.

Wie schon erwähnt, ist eine große Anzahl anderer Substanzen vorgeschlagen worden, die das Natriumcarbonat als Ursubstanz für die Alkalimetrie und Acidimetrie ersetzen sollten; einige derselben mögen hier kurz besprochen werden.

Natriumoxalat, $Na_2C_2O_4$, wurde von S. P. L. Sörensen[1]) empfohlen. Eine Ursubstanz mit idealen Eigenschaften wäre eine solche, die leicht rein darzustellen ist, kein Krystallwasser besitzt, nicht hygroskopisch ist und sich von der geringen Menge Feuchtigkeit, die jede Substanz aus der Luft anzieht, durch Erhitzen befreien läßt, ohne daß bei dieser Behandlung eine Zersetzung zu befürchten wäre. Hat die Substanz dazu noch ein hohes Molekulargewicht derart, daß der wirksame Bestandteil der Verbindung einen geringen Prozentsatz derselben ausmacht, so haben die unvermeidlichen Wägungsfehler weniger Einfluß auf das Resultat. Kann die Substanz bei verschiedenen maßanalytischen Methoden als Ursubstanz gebraucht werden, z. B. bei Sättigungsanalysen und auch bei oxydimetrischen Bestimmungen, so ist dieses ein Vorzug mehr. Eine selbstverständliche Bedingung ist noch die, daß die Substanz beim Sättigungspunkte einen scharfen Farbenumschlag von Indicatoren gestattet.

Eine Forderung, die man allgemein an eine Ursubstanz stellen muß, ist die, daß man sich von ihrer Brauchbarkeit durch qualitative Proben überzeugen kann. Muß man jedoch durch Titration oder Gewichtsanalyse ihren Wirkungswert erst feststellen, so kann eine solche Substanz nicht als Ursubstanz im eigentlichen Sinne bezeichnet werden; denn ihr Wirkungswert gründet sich auf die Reinheit einer anderen Substanz, die man durch qualitative Untersuchung festgestellt hat. Damit soll nicht gesagt sein, daß eine solche

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 36 (1897) 639; 42 (1903) 333, 512.



Substanz unter Umständen nicht gute Dienste leisten kann. Wenn aber für denselben Zweck mehrere Substanzen in Konkurrenz treten, wenn es sich beispielsweise darum handelt, Soda oder Kaliumbijodat (s. weiter unten) als Ursubstanz für die Alkalimetrie zu wählen, so ist es doch rationeller, der Soda, die allen Anforderungen genügt, den Vorzug zu geben.

Das von Kahlbaum nach Sörensens Vorschrift dargestellte Natriumoxalat läßt in bezug auf Reinheit nichts zu wünschen übrig; will man es jedoch selbst prüfen, so kann dies nur durch viel umständlichere Methoden geschehen als bei der Prüfung der Soda. Weil nun aber das Natriumoxalat als gute Ursubstanz für oxydimetrische Methoden zu gebrauchen ist, wenn es auch für die Alkali-Acidimetrie entbehrt werden kann, so mögen folgende Angaben nach Sörensen hier Platz finden.

Das Natriumoxalat enthält kein Krystallwasser und ist nicht hygroskopisch. Die Spur Feuchtigkeit, die es aus der Luft angezogen haben kann, läßt sich durch mehrstündiges Trocknen im Wasserbadschrank (bei 90 bis 100°) entfernen. Nehmen dabei 10 g Oxalat um nicht mehr als 1 mg an Gewicht ab, so ist das Salz von hygroskopischer Feuchtigkeit frei. Es könnte aber noch von Krystallen eingeschlossenes Wasser (sog. Decrepitationswasser) enthalten, welches erst bei Temperaturen über 200° fortgeht[1]). Auf dieses prüft man, indem man 5 g Salz in ein enges, ausgeglühtes und wieder abgekühltes (also von Feuchtigkeit befreites) Reagensrohr bringt und durch mehrstündiges Erhitzen im Wasserbadschrank zunächst alle hygroskopische Feuchtigkeit austreibt. Das noch warme Glas verschließt man mit Korkstopfen und Chlorcalciumrohr, läßt vollständig abkühlen und erhitzt schließlich das Glas vorsichtig über der Flamme bis zur beginnenden Zersetzung des Oxalats; hierbei würde

1) Das von Kahlbaum unter der Bezeichnung „Oxalsaures Natrium, mit Alkohol gefällt, bei 240° C getrocknet (Titereinstellung nach Sörensen)“ zum Preise von 8 M. pro Kilo, sollte demnach kein solches Wasser enthalten.

sich noch vorhandenes Wasser im oberen, kalten Teile des Rohres ansetzen. Zersetzung des Salzes tritt erst über 250° ein.

Die Prüfung auf einen Gehalt an Natriumcarbonat oder an saurem Natriumoxalat gründet sich auf die Phenolphthaleinreaktion. Etwa 250 ccm Wasser, mit 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt, werden unter Zuleitung von kohlendioxydfreier Luft bis auf etwa 180 ccm eingekocht. Hierdurch wird alle freie Kohlensäure, welche die Rötung des Phenolphthaleins verhindern könnte, ausgetrieben (S. 112), anderseits ist man, falls das Wasser farblos geblieben ist, sicher, daß kein Alkali aus dem Glase aufgenommen wurde. Danach kühlt man ab und löst, unter beständiger Zuleitung von reiner Luft, 5 g Natriumoxalat auf; die Auflösung geht langsam vonstatten, wird aber durch gelindes Schütteln beschleunigt. Ist die Lösung rot gefärbt (Gehalt an Na_2CO_3), so darf sie nicht mehr als höchstens 4 Tropfen $^1/_{10}$ n-Säure verbrauchen, um farblos zu werden. War die Lösung des Salzes aber farblos, so müssen höchstens 2 Tropfen $^1/_{10}$ n-Natronlauge genügen, um eine deutliche rote Färbung zu geben. Die durch die 4 Tropfen Säure angezeigte Menge Carbonat, oder durch die 2 Tropfen Lauge angezeigte Menge saures Oxalat macht das Natriumoxalat nicht unbrauchbar.

Probe auf anorganische Verunreinigungen. Das Natriumoxalat muß in Wasser vollständig löslich sein.

10 g Oxalat werden in einem Platintiegel, am besten über einer Spiritusflamme (weil schwefelhaltiges Leuchtgas zur Bildung von Natriumsulfat Anlaß geben kann) zersetzt; das gebildete Carbonat wird in verdünnter reiner Salpetersäure gelöst, die Kohle abfiltriert und die eine Hälfte des Filtrats mit Silbernitrat auf Chlorid, die andere mit Baryumnitrat auf Sulfat geprüft (vgl. S. 110).

10 g Natriumoxalat werden durch Glühen im Platintiegel zersetzt; die Masse wird über dem Gasgebläse bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle, die bei beginnendem Schmelzen erfolgt, erhitzt und muß sich nach dem Erkalten

in Wasser vollständig, höchstens unter Hinterlassung einer unwägbaren Spur Eisenoxyd, auflösen. Die, wenn nötig, filtrierte Lösung wird mit reiner Salzsäure übersättigt, die Lösung in einer Platinschale auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand zwei Stunden im Trockenschrank auf 120° erhitzt. Hiernach muß der Rückstand mit Wasser eine klare Lösung geben, in welcher Kaliumrhodanid und frischesAmmoniumsulfid nur eine ganz schwache Rötung bzw. grünliche Färbung (Spuren von Eisen) hervorbringen dürfen. In einem anderen Teile der Lösung wird auf Kalium mit Natriumkobaltinitrit geprüft[1]).

Probe auf organische Verunreinigungen. Zwei staubfreie Reagensröhrchen werden ausgeglüht und nach dem Erkalten beide mit 10 ccm reiner, staubfreier konzentrierter Schwefelsäure beschickt. In das eine bringt man 1 g Natriumoxalat und erhitzt allmählich bis zum beginnenden Sieden der Säure. In dem anderen Rohre erhitzt man die Säure allein und vergleicht nach dem Abkühlen die Farben beider Flüssigkeiten; das Oxalat darf der Säure nur einen äußerst schwachen, bräunlichen Farbenton geben.

Angenommen, wir hätten Natriumoxalat, welches allen Anforderungen in bezug auf Reinheit genügt und nun zur Einstellung von Titersäure benutzt werden soll. Nachdem man einige Gramm in einem Wägegläschen durch mehrstündiges Erhitzen im Wasserbadschranke von Feuchtigkeit befreit hat (S. 115), läßt man im Exsiccator erkalten und bestimmt das Gesamtgewicht von Glas und Substanz. Alsdann schüttet man die zu einer Bestimmung nötige Menge Oxalat in einen Platintiegel und erhitzt bei aufgelegtem Deckel $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde mit kleiner Flamme, am besten mit einer Spiritusflamme (S. 116), wodurch das Salz vollständig zersetzt wird. Die Oxalate unterscheiden sich be-

1) Diese auf der Bildung eines Niederschlages von Kaliumkobaltinitrit beruhende Reaktion ist von De Koninck zuerst empfohlen worden. E. Biilmann hat Angaben über Darstellung des Reagens, Empfindlichkeit, Literatur usw. veröffentlicht in der Zeitschr. f. analyt. Chemie 39, 284 (1900).



kanntlich von den Salzen der meisten anderen organischen Säuren dadurch, daß sie durch die Wärme fast ohne Abscheidung von Kohle zersetzt werden; je langsamer man erhitzt, desto weniger scheidet sich ab, und auf alle Fälle verbrennt die Kohle, wenn man zuletzt bei halb aufgelegtem Deckel bis zum beginnenden Schmelzen des gebildeten Natriumcarbonats erhitzt. Es ist nicht zu vermeiden, daß bei so hoher Temperatur sich ein kleiner Teil des Natriumcarbonats in Oxyd bzw. Hydroxyd umwandelt (vgl. S. 111), was aber in diesem Falle für die Titration ohne Bedeutung ist, weil man nicht von einer gewogenen Menge Natriumcarbonat sondern -oxalat ausgeht und die darin enthaltene Menge Base auf die Titersäure dieselbe Wirkung ausübt, gleichgültig, ob alles Natrium in Carbonat, Oxyd, Hydroxyd oder ein Gemenge dieser Verbindungen umgewandelt wurde.

Wie weiter mit diesem Glührückstande zu verfahren ist, wird bei der Einstellung der Säure beschrieben. Hier sollen zunächst noch einige andere, als Ursubstanzen vorgeschlagene Verbindungen besprochen werden.

Hat man mit einer alkalischen Ursubstanz eine Titersäure eingestellt, also damit die Grundlage zu alkalimetrischen Bestimmungen geschaffen, so ist es leicht, mit Hilfe dieser Säure eine beliebige alkalische Lösung (Lauge) für die acidimetrischen Bestimmungen einzustellen. Es lag jedoch von vornherein nahe, Laugen, anstatt auf dem Umwege über die zuerst einzustellende Säure, direkt mit einer als Ursubstanz dienenden Säure einstellen zu wollen. Eine solche saure Ursubstanz glaubte F. Mohr in der krystallisierten Oxalsäure gefunden zu haben (vgl. S. 97), die, nebenbei bemerkt, sich auch zu oxydimetrischen Bestimmungen verwenden läßt. Genauere Untersuchungen haben indes ergeben, daß die Oxalsäure sich schwierig ganz rein und von einem der Formel $H_2C_2O_4 + 2\,H_2O$ entsprechenden Wassergehalte darstellen läßt. Auch läßt sich die Lösung der Oxalsäure ohne Vorsichtsmaßregeln nicht unverändert aufbewahren. Letzterer Umstand käme allerdings nur in be-

tracht, wenn man die Oxalsäure in Lösung für die Alkalimetrie benutzen wollte. Man kann aber die Oxalsäure in festem Zustande abwägen und auf die frisch bereitete Lösung einer solchen Probe eine beliebige Lauge einstellen, die alsdann zur Einstellung einer anderen Säure (z. B. HCl) benutzt werden kann; allein auch in diesem Falle stehen die anderen genannten Mängel der Oxalsäure ihrer Anwendung als Ursubstanz im Wege. Es sind eine große Anzahl Vorschläge gemacht worden, eine vollständig reine und gleichzeitig vollständig vom Krystallwasser befreite Ursubstanz, also die wasserfreie Oxalsäure, $H_2C_2O_4$, darzustellen. L. Vanino und E. Seitter haben die verschiedenen Methoden nebst ausführlichen Literaturangaben zusammengestellt[1]). Die Methoden sind alle umständlich, und die erhaltene wasserfreie Oxalsäure ist eine sehr hygroskopische Substanz. Als Ursubstanz für Sättigungsanalysen ist sie jedenfalls entbehrlich.

Kaliumtetroxalat $KHC_2O_4,H_2C_2O_4 + 2\,H_2O$. Die Ursubstanz zur Einstellung einer Lauge muß nicht notwendig eine Säure sein; saure Salze, die meistens leichter rein darstellbar sind, tun denselben Dienst, wenn sie den (S. 114) angegebenen Bedingungen entsprechen. Als solches Salz wurde schon seit 1856 das Kaliumtetroxalat benutzt. Die Sättigung mit Kaliumhydroxyd erfolgt nach der Gleichung:

$$KHC_2O_4,H_2C_2O_4 + 3\,KOH = 2\,K_2C_2O_4 + 3\,H_2O.$$

Während einige Autoren dieses Salz als sehr geeignet empfehlen und Vorschriften zu seiner Reindarstellung geben, sind andere ebenso entschieden gegen seine Anwendung als Ursubstanz für die Alkalimetrie. Lunge[2]) hat in neuerer Zeit vergeblich versucht, das Kaliumtetroxalat nach den von verschiedenen Autoren angegebenen Methoden in einem der obigen Formel genau entsprechenden Zustande darzustellen. Das Salz dürfte daher, bis auf weitere Unter-

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 41, 141—218 (1902).
2) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1904, 227.



suchungen hin, nicht zu empfehlen sein, weder für die Alkalimetrie noch für die Oxydimetrie.

Kaliumbijodat $KH(JO_3)_2$ (vgl. S. 105) ist wegen seiner Eigenschaft, leicht rein und wasserfrei darstellbar zu sein, als Ursubstanz für die Alkalimetrie vorgeschlagen worden. Mit Phenolphthalein als Indicator gibt das Salz sehr genaue Resultate, allein die Titrationen müssen bei Siedetemperatur geschehen, während die Soda den Vorzug hat, unter Benutzung von Methylorange bei gewöhnlicher Temperatur verwendbar zu sein. Daß die Titration mit Methylorange, die bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden muß, zu ungenauen Resultaten führt, erklärt sich theoretisch aus dem Verhalten der Jodsäure zu Methylorange. S. 46 wurde erörtert, daß dieser Indicator nur zur Titration starker Säuren geeignet ist. Nun verhält sich die Jodsäure aber als schwächere Säure, wie sich aus ihrer Avidität ergibt[1]).

Auf die zahlreichen übrigen Substanzen, die als Grundlage für die Alkalimetrie und Acidimetrie vorgeschlagen worden sind, einzugehen, würde zu weit führen. Eine umfangreiche Zusammenstellung findet sich in der S. 119 angeführten Arbeit von Vanino und Seitter.

Das Einstellen der Säuren und Laugen.

Ist man im Besitz einer allen Anforderungen genügenden Ursubstanz, nehmen wir Soda an, so kann man damit Säuren

1) Unter Avidität einer Säure versteht man die Stärke der Säure im Vergleich zu der als Einheit angenommenen Stärke der Salpetersäure. Die „Stärke“ wird zahlenmäßig ausgedrückt durch das Verhältnis, in welchem 1 Äquivalent einer Säure und 1 Äquivalent Salpetersäure sich in 1 Äquivalent einer Base in Lösung teilen. Bringt man z. B. 1 Äquivalent Salpetersäure und 1 Äquivalent Schwefelsäure mit einem Äquivalent Natron in Lösung zusammen, so verteilt sich die Base auf die beiden Säuren in der Weise, daß die Salpetersäure $^2/_3$ und die Schwefelsäure $^1/_3$ des Natrons für sich in anspruch nimmt. Schwefelsäure erscheint demnach halb so stark wie Salpetersäure. Zwischen Salpetersäure und Salzsäure besteht in dieser Beziehung kaum ein Unterschied.

und Laugen von normaler und anderer Stärke einstellen. Von den Säuren kommen nur die starken anorganischen in betracht, das sind: Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure. Gay-Lussac hatte Schwefelsäure angewandt. Heute gibt man der Salzsäure mit Recht den Vorzug vor allen anderen Säuren; denn die Salzsäure muß neben der Salpetersäure, die gar keine Vorzüge vor der Salzsäure bietet, ihrer Aviditätszahl gemäß als die stärkste Säure betrachtet werden, sie gibt auch tatsächlich die schärfsten Farbenumschläge mit den Indicatoren. Ferner lassen sich mit Salzsäure Erdalkalien nach der Restmethode titrieren, weil deren Verbindungen in Salzsäure löslich sind, und man hat außerdem die Möglichkeit, den Titer der Säure gewichtsanalytisch durch Wägen von Chlorsilber zu bestimmen, was genauer und bequemer geschehen kann als die Bestimmung von Schwefelsäure mittels Chlorbaryum.

Wir besprechen zuerst die Herstellung und Einstellung einer Normal-Salzsäure (n-Salzsäure), die nach der Definition (S. 110) und nach der Gleichung:

$$\underset{106}{Na_2CO_3} + \underset{2\,.\,36{,}47}{2\,HCl} = 2\,NaCl + CO_2 + H_2O$$

36,47 g HCl im Liter enthalten muß.

Die chemisch reine Handelssäure hat gewöhnlich das spezifische Gewicht 1,19 (= 23° Bé) bei 15° C. Nehmen wir an, das spezifische Gewicht wäre genau zu 1,19 gefunden worden, so ergibt sich aus der Tabelle im Anhang, daß 1 Liter der Säure 443 g HCl enthält. Dieser Gehalt wird natürlich nur annähernd richtig sein[1]), die Angabe genügt aber, um durch Verdünnen von 100 ccm dieser Säure auf 1000 ccm (im Mischzylinder S. 79) 1 Liter Salzsäure von annähernd 44,3 g HCl herzustellen; die Säure ist somit sicher zu stark, und ihr wirklicher Gehalt muß durch Titration ermittelt

1) In den „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker“ von F. W. Küster finden sich sehr brauchbare Tabellen zur Herstellung von Normallösungen aufgrund der spezifischen Gewichte der Lösungen.



werden; wir bezeichnen die im Mischzylinder verdünnte Lösung mit A.

Geht man von der chemisch reinen Soda als Ursubstanz aus, so schüttet man aus dem mit seinem Inhalt gewogenen Wägegläschen (S. 112) eine kleine Menge Soda in ein Becherglas und bestimmt ihr Gewicht durch Zurückwägen des Glases samt dem Rest.

Die Soda wird in Wasser gelöst, 2 Tropfen Methylorange (S. 43) hinzugefügt und aus einer 50 ccm-Bürette die Salzsäure A zu der nicht erwärmten Lösung fließen gelassen, bis die hellgelbe Färbung in die bräunliche Übergangsfarbe umschlägt. Ob man diese oder die auf einen einzigen weiter zugefügten Tropfen Säure auftretende rote Färbung als Endpunkt gelten lassen will, darüber vgl. S. 44. Benutzt man Lackmus als Indicator, so muß man die Lösung, sobald sie nach Zusatz der größten Menge Säure die violette Färbung (S. 39) angenommen hat, aufkochen, bis sie wieder rein blau geworden ist; dieses Aufkochen muß in der Regel wiederholt werden, bis auf Zusatz eines einzigen Tropfens Säure die zwiebelrote Färbung, auch bei längerem Kochen sich nicht mehr ändert. Benutzt man Phenolphthalein, so muß, nachdem bei einem gewissen Zusatz von Säure die rote Färbung verschwunden ist, ebenfalls gekocht und das Zusetzen von Säure und Aufkochen so oft wiederholt werden, bis ein einziger Tropfen Säure Entfärbung hervorbringt und die rote Farbe beim Kochen nicht wieder auftritt. Für die spätere Benutzung der Säure muß man sich merken, mit welchem Indicator und unter welchen Umständen die Einstellung ausgeführt wurde, damit die Säure stets unter denselben Versuchsbedingungen angewandt wird.

Gesetzt, man habe zur Neutralisation von 0,6 g Soda 9,32 ccm Salzsäure verbraucht, so lautet die Frage: wie viel Kubikzentimeter Säure würden auf 0,6 g Soda verbraucht, wenn die Säure normal wäre?

Nach der Gleichung S. 121 erfordern 53 g Soda 36,47 g HCl, die in 1000 ccm n-Salzsäure enthalten sein müssen; dies führt zu der Proportion:

g Na_2CO_3 ccm n-HCl
53 : 1000 = 0,6 : x, woraus x = 11,32 ccm n-HCl.

Man müßte also die 9,32 ccm Säure A auf 11,32 ccm verdünnen, um 11,32 ccm n-Salzsäure zu erhalten.

Von den oben im Mischzylinder hergestellten 1000 ccm Säure A sind 9,32 ccm verbraucht, es bleiben somit noch 990,68 ccm (nach Hinzufügen des Restes aus der Bürette). Um diese auf Normal-Säure umzurechnen, setzen wir die Proportion an:

ccm A ccm n-HCl
9,32 : 11,32 = 990,7 : x, woraus x = 1203,3 ccm.

Man füllt also den Mischzylinder bis zur Marke 1000 mit Wasser, führt den Inhalt in eine Vorratsflasche von etwa 1,5 l über, setzt aus einem Meßkolben (S. 75) noch 200 ccm Wasser, und aus einer Meßpipette (S. 83) noch 3,3 ccm Wasser hinzu und mischt (Säure B).

Die so erhaltene Säure muß nun durch eine neue Titration auf Richtigkeit geprüft werden, aber dieses Mal genauer, indem man mehr Soda abwägt, um eine größere Anzahl Kubikzentimeter Säure zu verbrauchen, und indem man ferner die Säure auf die Normaltemperatur des Literkolbens bringt, mit dem man später arbeitet, also gewöhnlich auf 15° C. Um die Rechnung, wenn eine solche wieder nötig sein sollte, zu vereinfachen, wägt man genau $\frac{5,3}{2} = 2,65$ g Soda ab, die also genau 50 ccm Salzsäure verbrauchen müssen, wenn die Säure normal ist. Erweist sich die Säure als noch zu stark, so kann man durch eine ähnliche Rechnung wie vorhin die nötige Verdünnung berechnen. Es wird meistens 4 oder 5 Titrationen bedürfen, um zu einer genau normalen Säure zu gelangen. Schließlich muß die für eine abgewogene Menge Soda berechnete Anzahl Kubikzentimeter Salzsäure mit der wirklich verbrauchten Anzahl übereinstimmen.

Bis hierhin wurde angenommen, daß die Säure bei jeder Kontrolltitration zu stark befunden wurde. Hätte jedoch

etwa die zweite Titration ergeben, daß die Säure zu schwach war, so findet man die zuzusetzende Menge ursprünglicher starker Säure nur durch eine umständlichere Rechnung, weil dieser Zusatz eine merkliche Volumzunahme zur Folge hat. (Die Rechnung wäre einfacher bei Anwendung einer festen Säure, z. B. Oxalsäure, weil in diesem Falle das Volum der Lösung durch den geringen Zusatz der festen Substanz nicht merklich verändert würde.)

Gesetzt, man hätte bei der zweiten Titration auf 2,65 g Soda 51 ccm Säure B verbraucht. Dann enthalten 51 ccm Salzsäure $\frac{3,647}{2}$ g HCl, und 1 ccm enthält $\frac{3,647}{2.51}$ g HCl.

Aus der Tabelle weiß man: 1 ccm der ursprünglichen starken Säure enthält sehr annähernd 0,443 g HCl. Dann lautet die Frage: wieviel Kubikzentimeter starke Säure (x) sind zu einem bestimmten Volum (v) der annähernd normalen Säure B hinzuzufügen, um diese auf normale Stärke zu bringen?

v ccm der Säure B enthalten $\frac{3,647}{2.51}$ v g HCl

x ccm der starken Säure enthalten 0,443 x g HCl.

(v + x) ccm der herzustellenden normalen Säure müssen enthalten 0,03647 (v + x) ccm HCl (da 1 ccm n-Salzsäure 0,03647 g HCl enthält). Hieraus ergibt sich die Gleichung

$$\frac{3,647}{2.51} v + 0,443\, x = 0,03647\,(v + x),$$

woraus

$$x = \frac{0,03647 \,.\, 2 \,.\, 51 - 3,647}{(0,443 - 0,03647)\, 2 \,.\, 51} v;$$

wie man sieht, kommt, so lange die Handelssäure, für welche die Zahl 0,443 gilt, dieselbe ist, als Veränderliche in diesem Ausdruck nur die Zahl 51 vor. Formt man um, rechnet aus und kürzt ab, so ergibt sich

$$\frac{3{,}647\left(\frac{2\,.\,51}{100}-1\right)}{0{,}40653\,.\,2\,.\,51}\,v = 0{,}0897\left(\frac{2\,.\,51-100}{2\,.\,51}\right)v.$$

$$x = 0{,}0017\ v.$$

Demnach müssen z. B. zu 1000 ccm der annähernd normalen Säure B 1,7 ccm von der ursprünglichen starken Säure hinzugefügt werden, um sie normal zu machen.

Auch hiernach sind wieder Kontrolltitrationen zu machen, bis Rechnung und Versuch dieselbe Anzahl Kubikzentimeter Säure für ein bestimmtes Gewicht Soda ergeben.

Häufig zieht man vor, die Rechnung und die wiederholten Titrationen, die zu einer genauen Einstellung der Säure auf Normalstärke nötig sind, zu vermeiden und lieber mit einer Säure von annähernd normaler Stärke zu arbeiten. In diesem Falle berechnet man eine Zahl, welche die Normalität der Säure anzeigt. Hätte man z. B. bei der zweiten Titration S. 123 auf 2,65 g Soda 49 ccm Salzsäure anstatt 50 ccm verbraucht, und wollte mit dieser Säure arbeiten, so schließt man: bei einem Verbrauch von 50 ccm wäre die Säure normal (n), bei einem Verbrauch von 1 ccm wäre sie 50fach normal (50 n), bei einem Verbrauch von 49 ccm ist die Säure $^{50}/_{49}$ n oder 1,0204 normal. Wären 51 ccm Säure verbraucht worden, so wäre die Säure $^{50}/_{51}$ oder 0,9804 n. Diese von einigen Autoren Faktor, von anderen Koeffizient genannte Zahl schreibt man nebst dem Datum ihrer Feststellung auf die Vorratsflasche. Diese Arbeitsweise ist besonders üblich bei Titerflüssigkeiten, deren Titer sich leicht mit der Zeit verändert und die daher von Zeit zu Zeit neu eingestellt werden müssen. Bei den Anwendungen wird hierauf aufmerksam gemacht werden.

Hat man eine richtig eingestellte normale Säure, so kann man daraus Säuren von beliebiger Normalität herstellen, z. B. halb-, fünftel-, zehntelnormale, je nachdem man 500, 200 oder 100 ccm Normalsäure auf 1000 ccm in einem Literkolben verdünnt. Beim Abmessen dieser Volume mit Meßkolben ist darauf zu achten, ob man Kolben auf

Einguß oder auf Ausguß benutzt. Kolben auf Einguß müssen, nach dem Entleeren des Inhaltes in den Literkolben, mit dem zum Verdünnen dienenden Wasser ausgespült werden. Wie Kolben auf Ausguß zu benutzen sind, wurde S. 67ff. beschrieben; zum Entnehmen von 100 ccm Normalsäure kann auch eine Pipette (S. 81) benutzt werden.

Ist die zu verdünnende Säure nicht genau normal, ist ihre Normalität vielmehr mit einem Faktor behaftet, so überträgt sich dieser Faktor natürlich auch auf die $\frac{n}{2}$-, $\frac{n}{5}$-oder $\frac{n}{10}$-Säure, die aus der ersteren hergestellt wird. Einige ziehen vor, diese Säuren, gerade so wie die Normalsäure, direkt auf die Ursubstanz einzustellen, wozu die Hälfte, der fünfte oder zehnte Teil des Normalgewichtes der Ursubstanz abgewogen wird. Jedenfalls ist eine Kontrolle auf diesem Wege anzuraten. Was aber nicht anzuraten ist, das ist das zuweilen beliebte Verfahren, der Bequemlichkeit halber sich eine Normallösung von Natriumcarbonat herzustellen und auf abgemessene Mengen von dieser die Säuren einzustellen. Obwohl eine solche Lösung unbegrenzt haltbar ist, so sollte man doch, wo es sich um Ureinstellung handelt, sich nur auf die Wage und die Ursubstanz verlassen und alle Fehler ausschließen, mit welchen das Messen von Flüssigkeitsvolumen nun einmal unvermeidlich behaftet ist.

Ob es zweckmäßiger ist, mit normalen oder mit verdünnteren Titerflüssigkeiten, z. B. mit zehntelnormalen, zu arbeiten, darüber lassen sich keine allgemeinen Regeln aufstellen. Bei den Anwendungen wird meistens angegeben werden, welche Verdünnung sich praktisch am besten bewährt hat[1]). Kommt der Analytiker in den Fall, selbst die

1) Während der Drucklegung erschien in den Monatsheften für Chemie 32, 21 (1911) eine Mitteilung aus dem Laboratorium der Techn. Hochschule in Graz von F. Pilch über maßanalytische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen, bei welchen Substanzmengen von 0,5 bis 2 mg mit $^{1}/_{100}$ n-Titerlösungen titriert werden.



Wahl treffen zu müssen, so kann dies nur aufgrund von Versuchen und Überlegung geschehen (vgl. S. 168, 169). Ähnlich wie es in der Gewichtsanalyse auf den ersten Blick scheint, als ob bei der Berechnung auf Prozent die Fehler, die aus der Wägung, aus unvermeidlichen Verlusten und anderen Quellen herrühren, bei größerer Einwage weniger ins Gewicht fallen, als bei kleinerer Einwage, — wobei man jedoch vergißt, daß Fehler, die z. B. durch unvollständiges Auswaschen eines großen Niederschlages entstehen, viel bedeutender werden können — so scheint es auch, daß beim Titrieren mit verdünnteren Lösungen sich allgemein genauere Resultate erzielen lassen als mit konzentrierteren. Man denkt hierbei zunächst an den unvermeidlichen Fehler beim Ablesen der Bürette. Es unterliegt keinem Zweifel, daß beim Gebrauche ein und derselben Säure, z. B. Normalsäure, der Ablesefehler auf das Resultat weniger Einfluß hat, wenn der Verbrauch an Titerlösung größer ist, als wenn er klein ist, je nachdem man also mehr oder weniger Substanz eingewogen hat, wie folgende Beispiele zeigen.

1. Titriert man 0,5 g einer sodahaltigen Substanz mit Normal-Salzsäure und verbraucht 4 ccm, die nach S. 121 $4 \,.\, 0{,}053 = 0{,}212$ g Na_2CO_3 entsprechen, so ist der Prozentgehalt $\frac{21{,}2}{0{,}5} = 42{,}4\%$ Na_2CO_3.

2. Macht man dabei einen Ablesefehler von (grob geschätzt) $+ 0{,}1$ ccm, der also einem Plus von $^1/_{40}$ des Säureverbrauches entspricht, so würde auch der Prozentgehalt um $^1/_{40}$ höher, also rund zu 43,4% Na_2CO_3 berechnet werden.

3. Titriert man dagegen 5 g der Substanz mit derselben Säure, so verbraucht man 40 ccm, entsprechend $40 \,.\, 0{,}053 = 2{,}12$ g, entsprechend, wie zuerst, $^{212}/_5 = 42{,}4\%$ Na_2CO_3.

4. Macht man beim Ablesen von 40 ccm einen Fehler von $+ 0{,}1$ ccm, so beeinflußt dieser das Resultat nur um $^1/_{400}$, erhöht es also auf rund 42,5% Na_2CO_3.

Auf die Methode, die an alkalimetrischen, jodometrischen und Fällungsanalysen erprobt wurde, kann hier nur hingewiesen werden.

Daraus ergibt sich die Regel, daß man, wenn möglich, eine große Einwage nimmt, damit der Verbrauch an Säure möglichst groß wird, natürlich nicht so groß, daß mehrere Bürettenfüllungen erforderlich werden, weil hierdurch die Ablesefehler ja wieder multipliziert würden.

Wie verhält es sich nun, wenn einmal mit n-, und das anderemal mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure titriert wird?

5. Beim Titrieren von 0,5 g Substanz mit n-Säure und einem Ablesefehler von + 0,1 ccm wird das Resultat nach 1. und 2. 42,4 und 43,4% Na_2CO_3.

6. Beim Titrieren von 0,5 g Substanz mit $^1/_{10}$ n-Säure, von welcher 1 ccm 0,0053 g Na_2CO_3 entspricht, verbraucht man 40 ccm, entsprechend 40 . 0,0053 g = 0,212 g Na_2CO_3; das Resultat ist natürlich das gleiche wie unter 1., also 42,4%.

7. Macht man hierbei einen Fehler von + 0,1 ccm, so entspricht dies einer Erhöhung des Resultates um $^1/_{400}$ seines Wertes, also auf 42,5% Na_2CO_3.

Aus 5. und 7. ergibt sich somit ein Vorteil bei der Anwendung von $^1/_{10}$ n-Säure, gegenüber der n-Säure.

Allein dies gilt nur für den Fall, daß man die Einwage in beiden Fällen gleich groß nimmt. Wenn hierzu aber kein Grund vorliegt, wenn man z. B. genügend Substanz besitzt, so wird man auch bei der Titration mit n-Säure, nach der vorhin aufgestellten Regel, die Einwage so groß nehmen, daß ein möglichst großer Teil des Büretteninhaltes verbraucht wird. Wenn man also z. B.

8. 5 g Substanz mit n-Säure titriert, so verbraucht man nach 3. 40 ccm, entsprechend 42,4%, und macht man einen Ablesefehler von + 0,1 ccm, so erhöht sich nach 4. das Resultat auf 42,5% Na_2CO_3. Man erzielt also dieselbe Genauigkeit, wie in 6. und 7.

Hierzu kommt noch, daß der Farbenumschlag bei gewissen Indicatoren, z. B. beim Methylorange, durch einen Tropfen Säureüberschuß, der ja wenigstens zugegeben werden muß, bei weitem nicht so entschieden ist bei $^1/_{10}$ n- wie bei n-Säure, daß vielmehr von der $^1/_{10}$ n-Säure 2 bis 3 Tropfen erforderlich sind. Dieser Fehler läßt sich dadurch

vermeiden, daß man, wie oben angeraten wurde, die aus der n-Säure durch Verdünnen hergestellte $^1/_{10}$ n-Säure nicht ohne weiteres benutzt, sondern mittels abgewogener Ursubstanz kontrolliert. Es geht weiter aus dem Gesagten hervor, wie wichtig es für die Erzielung möglichst genauer Resultate ist, Titerstellung und Titration unter möglichst ähnlichen Verhältnissen auszuführen, namentlich mit möglichst gleichen Einwagen und gleichen Flüssigkeitsvolumen. Es bedarf nur einiger Versuche, um sich über die Tragweite dieser Umstände Klarheit zu verschaffen.

Noch einige Worte über den Einfluß der Temperatur. Die Anforderungen, die an die Genauigkeit bei wissenschaftlichen Messungen heute gestellt werden, sind sehr hoch; man verlangt von jedem, der sich mit solchen Messungen befaßt, Bruchteile eines Millimeters bis auf 0,1 mm ohne Hilfe eines Nonius ablesen zu können. Da die Zehntel-Kubikzentimeterstriche auf den Büretten annähernd 1 mm Abstand voneinander haben, so bestrebt man sich häufig, die Ablesungen auf 0,01 ccm genau anzugeben, wozu man es mit Hilfe der S. 90ff. besprochenen Ablesevorrichtungen und nach großer Übung bringen mag. Wer aber den Anspruch erhebt, daß seine bis auf 0,01 ccm ausgeführten Volummessungen Vertrauen verdienen, der muß unbedingt den Einfluß der Temperatur auf seine Lösungen beim Arbeiten berücksichtigen, und hierin wird gerade häufig gefehlt. Bei der Betriebskontrolle und sonstigen Arbeiten, bei denen das Streben nach höchster Genauigkeit nur verlorene Zeit wäre, kann die Temperatur außer acht bleiben. Muß man sie aber berücksichtigen, so geht man am sichersten, wenn man die voraussichtlich für die Bestimmung erforderliche Menge Titerflüssigkeit aus der Vorratsflasche in einen kleinen Kolben umfüllt und sie auf die Normaltemperatur bringt, bei welcher sie hergestellt wurde und die man auf der Vorratsflasche notiert hat. Eine solche kleine Mühe darf man sich ja auch bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Flüssigkeit mit dem Aräometer nicht verdrießen lassen. Wollte man diese Operation umgehen und eine Kor-

rektion durch Rechnung anbringen, so könnte man dazu die Schloessersche Tabelle (im Anhang) in folgender Weise benutzen: gesetzt, eine n-Salzsäure ist bei der auf dem Literkolben angegebenen Normaltemperatur von $+ 15^0$ C dargestellt worden, die Säure hat während der Titration 20^0, und man hat 40 ccm davon verbraucht, so ergibt sich aus der Tabelle:

bei 20^0 bei 15^0

$$(1000 + 0,97)\,\text{ccm} : 1000\,\text{ccm} = 40 : x, \text{ woraus } x = 39,96\,\text{ccm},$$

oder bequemer gerechnet, was in diesen Fällen erlaubt ist: von 1000 ccm bei 20^0 sind abzuziehen 0,97 ccm, um das Volum bei 15^0 zu haben, von 40 wieviel?

$$1000 : 0,97 = 40 : x,$$

woraus $x = 0,0388$, abgezogen von 40 gibt 39,96 ccm.

Hierzu muß also die Temperatur der Titerflüssigkeit genau bekannt sein, und man darf sie nicht an einem neben der Bürette angebrachten Thermometer ablesen, weil aus leicht begreiflichen Gründen die Temperatur der Flüssigkeit nicht gleichen Schritt hält mit der schnell wechselnden Temperatur der Luft.

Daß man mit Salzsäure als Titersäure für die alkalimetrischen Operationen auskommt, wurde schon S. 121 bemerkt. Will man aus irgend einem Grunde Salpetersäure oder Schwefelsäure zum Titrieren benutzen, so stellt man diese Säuren genau so ein, wie für die Salzsäure beschrieben wurde.

Alkalische Titerflüssigkeiten.

Während, wie vorhin erwähnt, für die titrimetrische Bestimmung alkalischer Flüssigkeiten eine einzige eingestellte Säure, die Salzsäure genügt, bedarf man zur Titration der Säuren, je nach Umständen, verschiedener alkalischer Titerlösungen, und zwar wendet man hierzu vorzugsweise die Lösungen der Hydroxyde an. Man könnte fragen, warum benutzt man zur Messung der Säuren nicht eine Lösung von reinem Natriumcarbonat, da eine solche

Lösung doch die zwei wertvollen Eigenschaften besitzt, aus einer leicht rein zu beschaffenden Ursubstanz in beliebiger Stärke, einfach mit Hilfe der Wage und des Literkolbens herstellbar und auch beliebig lange haltbar zu sein? Dies ging früher, als man hauptsächlich auf Lackmus als Indicator angewiesen war, deshalb nicht an, weil die bei der Einwirkung der Säure auf das Carbonat frei werdende Kohlensäure auf Lackmus einwirkt und die unbestimmte violette Zwischenfarbe hervorbringt. Titriert man ein in der Siedehitze nicht flüchtiges Carbonat, wie Natriumcarbonat, unter Anwendung von Lackmus mit Säure, so kann man nach jedesmaligem Zusatz von Säure durch genügend langes Kochen der Lösung die violette Färbung wieder in die blaue umwandeln, und diese Operation wiederholen, bis durch einen geringen Überschuß von Titersäure schließlich die charakteristische zwiebelrote Färbung des Lackmus bestehen bleibt. Titriert man eine Säure auf Zusatz von Lackmus mit einer Lösung von Natriumcarbonat, so tritt ein Farbenwechsel aus ursprünglich zwiebelrot in violett ein, aber in diesem Augenblicke ist schon ein Überschuß an Natriumcarbonat vorhanden, was an der rein blauen Färbung zu erkennen ist, welche die Flüssigkeit beim Kochen annimmt. Wie viel Natriumcarbonat im Überschuß zugesetzt wurde, könnte man allenfalls durch Rücktitrieren mit einer Titersäure bestimmen; der Vorteil einer direkten Titration ginge immerhin verloren. Man könnte ferner die Natriumcarbonatlösung zu der von vornherein auf Siedetemperatur erhitzten Säurelösung fließen lassen, allein dies wäre nur bei nicht flüchtigen Säuren möglich. In jedem Fall ist das aus der Flüssigkeit sich entwickelnde Kohlendioxyd störend und eine Verlustquelle. Die erstgenannten, aus der Natur des Indicators entspringenden Übelstände fallen natürlich bei der Anwendung von Methylorange, welche Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur erfordert, fort; allein die Natriumcarbonatlösung hat die unangenehme Eigenschaft, an den Bürettenspitzen und wo sie sonst mit der freien Luft in Berührung kommt, Salz abzusetzen, „aus-

zuwittern". Aus den angeführten Gründen hat man von jeher den Lösungen von Hydroxyden den Vorzug vor der Carbonatlösung gegeben. Als solche wurden angewandt Kalium-, Natrium-, Baryumhydroxyd und Ammoniak. Die drei ersten werden kurz Kali-, Natronlauge und Barytwasser oder Barytlösung genannt.

Da bei Anwendung von Lackmus die Kohlensäure immer störend auf die Endreaktion einwirkt, so bemüht man sich, möglichst carbonatfreie Laugen zu erhalten. Bekanntlich ist dies bei Kali- und Natronlauge wegen ihrer großen Begierde, Kohlendioxyd aus der Luft anzuziehen, schwer zu verwirklichen. Nun hatte man gefunden, daß Ammoniaklösung viel schwächer anziehend auf das Kohlendioxyd wirkt als die Lösungen der fixen Alkalien. Weil aber einigermaßen konzentrierte Ammoniaklösungen infolge der Flüchtigkeit des Ammoniaks ihren Titer zu leicht ändern, so war man genötigt, nur sehr schwache Lösungen anzuwenden, was ein anderer Übelstand ist. Die Ammoniaklösung als Titerflüssigkeit ist heute gänzlich verlassen, einmal, weil sie jetzt entbehrlich ist, dann aber auch, weil sie mit gewissen Indicatoren, wie Phenolphthalein, nicht brauchbar ist.

Daß klare Barytlösung kein Baryumcarbonat enthalten kann, scheint in anbetracht der Schwerlöslichkeit dieses Carbonats selbstverständlich. Nun hat jedoch B. Reinitzer[1]) aus 1 l klarem Kalkwasser, welches ca. 1,2 g CaO enthielt, nach dem Ansäuern 0,009 g CO_2 austreiben können; es ist daher wahrscheinlich, daß für Barytwasser ähnliche, auf Löslichkeit von Baryumcarbonat in der Lösung des Baryumhydroxyds beruhende Verhältnisse bestehen. Demungeachtet kann Barytlösung als eine praktisch von Carbonat freie Lauge betrachtet werden. Ihre Darstellung und Eigenschaften werden weiter unten beschrieben.

Am meisten werden angewandt Natronlauge und Kalilauge, und die erste wieder häufiger als die zweite. Für die

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1894, 547.



Entscheidung der Frage, welche von den beiden Laugen vorzuziehen ist, kommen jedenfalls keine Momente in betracht, die sich auf ihre Anwendung als Titerflüssigkeiten beziehen; denn ihr Verhalten gegen Säuren und Indicatoren ist das gleiche. Mohr hatte gefunden, daß Natronlauge die Büretten stärker angreift als Kalilauge, allein dieser Unterschied macht sich bei dem heutigen verbesserten Geräteglas kaum mehr bemerkbar. Daß Büretten auf die Dauer von alkalischen Lösungen angegriffen werden können, wurde S. 95 erwähnt. Die verschiedenen Sorten Natriumhydroxyd sind billiger als die entsprechenden Sorten Kaliumhydroxyd; außerdem enthalten äquivalente Lösungen von Natriumhydroxyd dem Gewichte nach, im Verhältnis von etwa 40:56, weniger Substanz als die Kalilösungen. Allein Preisunterschiede sind von untergeordneter Bedeutung, und würden nicht in Frage kommen, wenn die Kalilauge einen Vorzug vor der Natronlauge hätte; da dies aber nicht der Fall ist, so wird im folgenden nur von Natronlauge die Rede sein.

Die Forderung, ein vollkommen carbonatfreies Natriumhydroxyd zur Herstellung der Lauge zu verwenden, ist kaum zu erfüllen und hätte auch keinen Zweck, da die aus einem solchen bereitete Lauge vor der Aufnahme von Spuren von Kohlendioxyd kaum bewahrt werden kann. Selbst das teure, aus metallischem Natrium dargestellte Produkt bleibt beim Aufbewahren nicht vollkommen carbonatfrei (vgl. S. 137). Man benutzt gewöhnlich das aus Alkohol gereinigte Natriumhydroxyd, wie es im Handel vorkommt. Die Reinigung beruht auf der Löslichkeit des Natriumhydroxyds und der Unlöslichkeit der Verunreinigungen in Alkohol; Natriumhydroxyd wird in Alkohol gelöst, wobei also Natriumcarbonat, -chlorid, -sulfat, Tonerde und Kieselsäure ungelöst bleiben. Nachdem diese sich abgesetzt haben, wird die klare Lösung in eine Silberschale abgegossen, zur Trockne verdampft und der Rückstand geschmolzen. In der Industrie begnügt man sich auch mit einem weniger reinen Produkte und gießt die klare wässerige Lösung nach einigem Stehen vom Bodensatz ab.

Einstellen der Natronlauge.

Man verfährt zunächst wie bei der Einstellung der Salzsäure, indem man eine zu starke Lauge herstellt. Soll eine Normal-Lauge bereitet werden, die 40,01 g NaOH im Liter enthalten muß: $\underset{36,47}{HCl} + \underset{40,01}{NaHO} = NaCl + H_2O$, so wägt man eine etwas größere Menge, 45 bis 50 g Natriumhydroxyd ab und löst sie im Literkolben selbst oder in einem verschließbaren anderen Kolben auf. Wenn man mit Lackmus arbeiten will, so benutzt man am besten ausgekochtes und bei Luftabschluß abgekühltes, d. h. möglichst kohlensäurefreies Wasser zum Auflösen, verdünnt die Lösung im Literkolben mit solchem Wasser und sorgt dafür, daß die Lösung nach gehörigem Mischen die auf dem Kolben verzeichnete Normaltemperatur hat, wenn man bis zur Marke (auf Einguß) 1000 auffüllt. Will man mit Methylorange arbeiten, so kann man gewöhnliches destilliertes Wasser nehmen, weil Kohlensäure auf diesen Indicator nicht einwirkt. Alsdann mißt man mit einer Pipette (S. 81) 50 ccm in ein Becherglas und titriert auf Zusatz von Methylorange, Lackmus oder Phenolphthalein mit der Normal-Salzsäure, je nachdem man diese mit dem einen oder anderen Indicator eingestellt hat (vgl. S. 122). Da hier nur Spuren Carbonat in der Lösung zugegen sein können, so wird man finden, daß es bei Anwendung der beiden letztgenannten Indicatoren nur eines kurzen Aufkochens bedarf.

Wäre die Lauge normal, so würde man 50 ccm Normal-Salzsäure verbrauchen; sie ist aber stärker, und man verbraucht daher mehr, sagen wir 60 ccm Säure. Verdünnt man also 50 ccm Lauge auf 60 ccm, so wird sie gerade so stark wie die Säure, d. h. normal. 950 ccm Lauge sind noch übrig, und die zuzufügende Menge Wasser ergibt sich aus der Proportion:

$$\underset{\text{ccm Lauge}}{50} : \underset{\text{ccm Wasser}}{10} = 950 : x,$$

woraus $x = 190$ ccm Wasser.

Nachdem man dieses Volum Wasser, ähnlich wie S. 123, zugefügt und gemischt hat, wiederholt man die Titration mit 50 ccm dieser verdünnteren und eventuell weiter korrigierten Lauge so oft, bis Säure und Lauge genau auf einander einstehen.

Eine eingestellte Salzsäure (und Schwefelsäure) behält ihren Titer lange unverändert, wenn man sie gut verschlossen und kühl aufbewahrt. Man wird nur vor dem Gebrauch nach längerem Stehen finden, daß sich im leeren Teile der Flasche Wasserdampf auf der Glaswand kondensiert hat, und muß alsdann gründlich umschütteln. Dasselbe gilt für Titerlaugen, sowie allgemein für jede Titerflüssigkeit. Die Lauge unterliegt aber noch zwei anderen Veränderungen mit der Zeit: erstens greift sie das Glas an und nimmt geringe Mengen Alkali und Kieselsäure daraus auf, was eine geringe Änderung des Titers zur Folge hat; deshalb stellt man zweckmäßig niemals so große Vorräte von Lauge wie von Säure her. Zweitens aber zieht die Lauge aus der Luft Kohlensäure an, was zwar keine Änderung des Titers bei Anwendung von Methylorange zur Folge hat, wohl aber bei Anwendung von Lackmus oder Phenolphthalein, falls man mit diesen bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, wie es der Bequemlichkeit wegen meistens geschieht. Beim Titrieren mit Lackmus würde man auf eine Zunahme des Carbonatgehaltes durch die intensivere Violettfärbung aufmerksam gemacht werden und könnte den Fehler durch Titrieren in der Wärme umgehen. Bei Anwendung von Phenolphthalein dagegen, gibt sich eine Zunahme des Carbonatgehaltes nicht zu erkennen, wie aus folgendem hervorgeht. Gesetzt, wir titrieren zwei gleiche Mengen Säure, die eine mit Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein, die andere mit einer der Natronlauge äquivalenten Lösung von Natriumcarbonat. Im ersten Falle wird die farblose Lösung, sobald alle Säure durch Natronlauge neutralisiert ist, durch den nächsten Tropfen Lauge rot gefärbt werden. Im zweiten Falle wird, wenn alle Säure durch Natriumcarbonat neutralisiert ist, der nächste Tropfen Natriumcarbonat sich mit der in der Flüssig-

keit gelöst gebliebenen Kohlensäure zu Natriumhydrocarbonat verbinden, welches Phenolphthalein nicht rot färbt. Setzt man nun immer mehr Natriumcarbonat hinzu, so wird schließlich alle freie Kohlensäure zu Hydrocarbonat gebunden sein, und dann erst bewirkt der nächste Tropfen Natriumcarbonat die Rotfärbung der Lösung. Man hat jedoch kein Anzeichen dafür, daß und wann die Bildung von Natriumhydrocarbonat eintritt; eine richtige Titration kann man daher bei gewöhnlicher Temperatur nicht erwarten. Beim Lackmus verhält es sich, wie gesagt, insofern anders, als das Auftreten der violetten Färbung die vollendete Neutralisation anzeigt; allein dieser Umschlag aus rot in violett ist nicht genügend scharf, man kann daher leicht, ebenso wie beim Phenolphthalein, den Sättigungspunkt überschreiten, ohne es zu merken. In beiden Fällen würde Titrieren in heißer Flüssigkeit zu richtigen Resultaten führen. Allein dies ist auch nicht immer tunlich, wenn z. B. die Säure dabei Verluste erleiden kann. Die Anwendung von Methylorange hilft gerade in diesem Falle über alle Schwierigkeiten hinweg. Bevor dieser Indicator durch Lunge in die Maßanalyse eingeführt war, mußten die Titerlaugen so gut wie möglich vor der Einwirkung der Kohlensäure der Luft geschützt werden. Dies geschah und geschieht noch heute, indem man die Flasche mit einem Kautschukstopfen verschließt, in welchem eine mit Natronkalk gefüllte Röhre steckt; daß diese stark alkalische Substanz auf einem dichten Watte- oder Glaswollebausch ruhen muß, bedarf wohl kaum der Erwähnung. Durch diese Vorrichtung steht also die Luft in der Flasche mit der äußeren Luft in beständiger Verbindung, aber die infolge von Temperaturerniedrigung oder von Wachsen des Luftdrucks in die Flasche eintretende Luft wird durch den Natronkalk von Kohlendioxyd gereinigt. Ein solcher Verschluß ist jedenfalls wirksamer als der mittels paraffinierten Glasstopfens oder Gummistopfens; denn diese können das Eindringen von kohlendioxydhaltiger Luft bei den genannten Änderungen in der Atmosphäre nicht absolut verhindern. Während man jedoch

durch den Natronkalk das Kohlendioxyd abhält, kann man nicht verhindern, daß aus der Lauge verdunstetes Wasser vom Natronkalk aufgenommen wird. Aus all diesem geht hervor, wie schwierig es ist, eine völlig carbonatfreie Lauge herzustellen und zu erhalten, und man wird selbst in dem Fall, daß man wirklich carbonatfreie Lauge erhalten hat, genötigt sein, sie von Zeit zu Zeit aufs neue einzustellen, und sich überhaupt des Methyloranges zu bedienen.

F. W. Küster[1]) hat ein Verfahren angegeben, durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Alkohol bzw. Wasser eine völlig carbonatfreie Lauge darzustellen, das jedoch umständlich und kostspielig ist und worauf hier nur verwiesen wird.

Muß man aber durchaus eine Titerlauge haben, die frei ist von Carbonat, so bleibt nichts anderes übrig, als auf die von jeher als solche bekannte Barytlösung zurückzugreifen. Der wertvollen Eigenschaft dieser Lösung, sich von Baryumcarbonat in dem Maße, wie es sich bildet, selbst zu reinigen (vgl. übrigens S. 132), steht freilich der hiermit unzertrennlich verbundene Nachteil gegenüber, daß gerade durch diesen Reinigungsprozeß, immer mehr Baryumhydroxyd in Form von unlöslichem Baryumcarbonat aus der Lösung verschwindet, der Titer der Lösung also immer schwächer wird. Der Wirkungswert der Lösung muß daher vor dem Gebrauch jedesmal mit Normal-Salzsäure festgestellt werden.

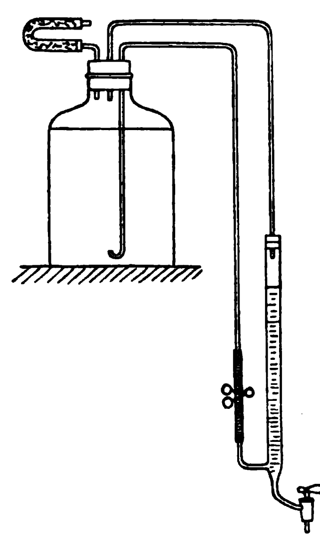
Das Normalgewicht (S. 104) des krystallisierten Baryumhydroxyds ist $\frac{315,55}{2} = 157,775\,g$:

$$\underset{315,55}{Ba(OH)_2 + 8\,H_2O} + \underset{2.36,47}{2\,HCl} = BaCl_2 + 10\,H_2O.$$

Diese Menge müßte also zu 1 l gelöst werden, um eine normale Lösung darzustellen. Nun lösen 1000 ccm Wasser bei 20°

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 13, 134 (1897).

aber nur rund 74 g der Substanz; demnach ist eine normale Barytlösung nicht darstellbar. Weil es nun überhaupt kaum möglich ist, eine Barytlösung von irgend einer beabsichtigten Stärke herzustellen, so löst man eine beliebige Menge, 20 bis 25 g, Baryumhydroxyd, in etwa 1 l destilliertem Wasser auf, wobei Gewicht und Volum nur annähernd die angegebenen zu sein brauchen. Man läßt verschlossen stehen, bis sich das in der Substanz schon enthaltene, und das aus der Kohlensäure des Wassers gebildete Baryumcarbonat abgesetzt hat. Vor dem Umfüllen in die Vorratsflasche leitet man durch diese mehrere Stunden lang einen durch konzentrierte Kalilauge (in einer Waschflasche) von Kohlendioxyd befreiten Luftstrom und läßt dann die klare Lösung mittels eines Glashebers, dessen kürzerer Schenkel am Ende umgebogen ist, in die Vorratsflasche fließen, unter fortwährendem Durchleiten des Luftstromes. Die Flasche wird mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der, wie Fig. 25 zeigt, ein U-förmiges Natronkalkrohr trägt, ferner ein bis auf den Boden der Flasche gehendes, unten umgebogenes Heberrohr, durch welches man die Lauge von unten in die Bürette aufsteigen lassen kann, und ein drittes Glasrohr, das den Luftraum der Bürette mit dem der Flasche verbindet. Ehe man die Lauge in die Bürette fließen läßt, leitet man den gereinigten Luftstrom durch das Natronkalkrohr und das die Lufträume verbindende Glasrohr auch in die Bürette, um alles Kohlendioxyd aus dem Apparate zu verdrängen.


Fig. 25.

Da man nunmehr im Besitze einer praktisch von Carbonat freien Lauge ist, so kann man als Indikator Phenol-

phthalein anwenden, das wegen seiner größeren Empfindlichkeit den Vorzug verdient. Man pipettiert 50 ccm $^1/_{10}$ n-Salzsäure in ein Becherglas, versetzt mit einigen Tropfen Phenolphthalein und läßt die Barytlösung bis zum Auftreten der Rotfärbung hinzufließen. Verbraucht man n ccm Barytlösung, so ergibt sich der Normalitätsfaktor aus dem Ansatz: ein Verbrauch von 50 ccm würde entsprechen $^1/_{10}$ n, ein Verbrauch von 1 ccm würde entsprechen $50 \cdot {}^1/_{10}$ n, ein Verbrauch von v ccm entspricht $\frac{50}{v} \cdot {}^1/_{10}$ n. Der Faktor $\frac{50}{v}$ wird nebst dem Datum auf der Flasche vermerkt und muß, wenn die Lauge längere Zeit unbenutzt gestanden hat, vor dem Gebrauch auf Richtigkeit geprüft werden. (Über den Gebrauch s. Bestimmung der Kohlensäure.)

Alkalimetrische Bestimmungen.

Dem Namen nach zu urteilen, haben die alkalimetrischen Methoden den Zweck, Alkalien zu messen, also zunächst die stark „alkalisch" reagierenden Hydroxyde: Kalium-, Natrium- (Lithium-, Cäsium-, Rubidium-)hydroxyd und das ihnen sehr nahe stehende Ammoniak. In zweiter Linie kommen die Verbindungen dieser Körper mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff usw., Verbindungen in welchen der alkalische Charakter der Basen noch immer stark vorwiegt. Die genannten Verbindungen waren auch tatsächlich diejenigen, auf deren Bestimmung die Sättigungsanalysen zuerst angewandt wurden. Verbindungen derselben Körper mit starken Säuren, z. B. mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, also die eigentlichen neutralen Salze, wurden erst später in den Kreis der Untersuchung gezogen; ihrer alkalimetrischen Bestimmung geht immer eine Umwandlung vorher, welche diese Bestimmung erst ermöglicht.

Viel näher liegt es, die Anwendung der alkalimetrischen Bestimmungsmethoden auf die Messung der alkalischen

Erden, Baryum-, Strontium-, Calciumoxyd, bzw. auf ihre Hydroxyde auszudehnen, da diese in ihren Lösungen noch stark alkalische Reaktion zeigen; ihre Carbonate zeigen aber schon eine geringe Löslichkeit und können daher meist nur auf Umwegen nach den Sättigungsmethoden bestimmt werden. Wie sich das Ammoniak an die Alkalien, so schließt sich die Magnesia an die alkalischen Erden an.

Die Metalle der übrigen Gruppen bilden meist nur schwache Oxyde und kommen daher für diese Art der Bestimmung nur nebensächlich in betracht.

Bestimmung von Natrium- und Kaliumhydroxyd.

Es ist schon bei der Besprechung der Normalalkalilösungen gesagt worden, daß es kaum möglich ist, eine von Carbonat absolut freie Alkalilauge herzustellen; noch viel weniger ist dies der Fall bei der fabrikmäßigen Darstellung von Alkalihydroxyden. Sowohl die im festen Zustande, meist durch Schmelzen erhaltenen Produkte, als auch die Laugen, enthalten stets bestimmbare Mengen von Carbonat, und da der Handelswert der Fabrikate sich meist nach dem Gehalt an reinem Hydroxyd (Ätznatron oder kaustischer Soda[1]), Ätzkali oder kaustischem Kali) richtet, so genügt eine Bestimmung der Gesamtalkalität nicht. Die Bestimmung des Natriumhydroxyds in einer kaustischen Soda geschieht in der Weise, daß man die Lösung des Produktes mit einer neutralen Lösung von Chlorbaryum in geringem Überschuß versetzt, das aus der Umsetzung zwischen Natriumcarbonat und Chlorbaryum entstandene Baryumcarbonat abfiltriert und in dem nun carbonatfreien Filtrate das Hydroxyd mit Säure titriert. Daß neben dem Prozeß:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2\,NaCl$$

auch noch eine Umsetzung zwischen dem Natriumhydroxyd und dem überschüssigen Chlorbaryum nach der Gleichung:

1) Es mag hier darauf aufmerksam gemacht werden, daß das französische „soude“ kaustische Soda bedeutet, während unser „Soda“ im Französischen „sel de soude“ heißt.



$$2\,NaOH + BaCl_2 = Ba(OH)_2 + 2\,NaCl$$

stattfindet, ist für die Titration gleichgültig, weil das entstandene $Ba(OH)_2$ dieselbe Menge Säure sättigt wie die ihm äquivalente Menge NaOH, die zu seiner Bildung Anlaß gegeben hat.

Titriert man das Filtrat mit Salzsäure, so bleibt die Lösung klar, weil sich nur lösliches Chlornatrium und Chlorbaryum bilden:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O,$$
$$Ba(OH)_2 + 2\,HCl = BaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Titriert man dagegen mit Schwefelsäure, so erzeugt der erste Tropfen Säure schon eine Fällung von $BaSO_4$, und der Farbenumschlag tritt ein, nachdem alles Natrium- und Baryumhydroxyd gesättigt, das letztere also vollständig gefällt ist. Da aber noch Chlorbaryum in der Lösung vorhanden ist, so wird der erste überschüssige Tropfen Schwefelsäure eine entsprechende Menge Chlorbaryum zersetzen, was aber wieder ohne Bedeutung für die Titration ist, weil der Tropfen Schwefelsäure eine äquivalente Menge Salzsäure frei macht, die den Farbenumschlag hervorbringt. Der Niederschlag von Baryumsulfat beeinträchtigt die Erkennung des Farbenwechsels nicht.

Die Bestimmung kann auf verschiedene Art und Weise ausgeführt werden, je nachdem man möglichste Genauigkeit oder möglichste Bequemlichkeit und Schnelligkeit dabei anstrebt. Was die Genauigkeit anlangt, so ist schon beim Einwägen zu beachten, daß Natriumhydroxyd, sowohl das feste als auch die konzentrierte Lauge, begierig Wasser und Kohlendioxyd aus der Luft anzieht, ein genaues Abwägen kann daher nur im verschließbaren Wägegläschen geschehen. In diesem Falle ist es natürlich gleichgültig, ob die Titersäure genau normal ist, oder ob sie eine beliebige Stärke hat; in beiden Fällen muß man für die Berechnung wissen: 1 ccm Säure entspricht T g NaOH (1 ccm Normal-Säure entspricht 0,04001 g NaOH, s. nachstehende Gleichung (1)). Beträgt die Einwage E g, die in dem abfiltrierten Volum, welches

titriert wird, enthaltene Substanzmenge den a-ten Teil von E, und werden hierfür C ccm Säure verbraucht, so ergibt sich zunächst der Säureverbrauch für E g zu a C ccm, und demnach der Prozentgehalt aus der Proportion:

$$E : a\,C\,T = 100 : x, \text{ woraus } x = 100\,\frac{a\,CT}{E}\,\%\ \text{NaOH}.$$

Ist die Säure normal, so sättigen 50 ccm 2,0005 g oder annähernd 2 g NaOH, nach der Gleichung:

$$(1) \qquad n\text{-HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + H_2O.$$

1000 ccm	40,01 g
50 „	2,0005 g
1 „	0,04001 g

Da man nicht gerne mehr als eine Bürettenfüllung Säure verbraucht, so richtet man Einwage und Lösung so ein, daß in dem zu titrierenden Volum Filtrat ca. 2 g NaOH enthalten sind. Genau ist dies, wie gesagt, nicht zu erreichen, aber man ist nach einiger Übung bald imstande, z. B. annähernd 10 g oder 4 g Substanz in das Wägegläschen zu bringen. Nachdem man das Gewicht genau bestimmt hat, löst man die feste Substanz im Wägegläschen auf, bzw. verdünnt die Lauge, und zwar mit ausgekochtem noch heißem (s. S. 145) Wasser; alsdann führt man die Lösung in einen 500 ccm-Kolben über, verdünnt noch weiter mit heißem Wasser und setzt etwa 10-prozentige Chlorbaryumlösung in geringem Überschuß hinzu. Die Lösung klärt sich nach starkem Schütteln genügend schnell, um erkennen zu lassen, ob sich auf weiteren Zusatz einiger Tropfen Chlorbaryum noch ein Niederschlag bildet. Danach kühlt man ab, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um, läßt einige Augenblicke stehen und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in einen 100 ccm-Kolben, oder in einen beliebigen verschließbaren Kolben, aus dem man mit der Pipette 100 ccm herausnimmt. Es wird von einigen Autoren behauptet, von anderen bestritten, daß das Filtrierpapier

durch Adsorption[1]) Natriumhydroxyd aus der Lösung aufnimmt. Diesen verschiedenen Behauptungen kann Verschiedenheit in den Versuchsbedingungen zugrunde liegen (Papiersorten u. a.). Jedenfalls ist das Papier, wenn Adsorption stattfindet, schnell mit der Substanz gesättigt, so daß es immerhin ratsam erscheint, die ersten paar Kubikzentimeter des Filtrates zu verwerfen. Oder man vermeidet das Filtrieren ganz, läßt den Kolben verschlossen bis zur Klärung der Lösung stehen und entnimmt das Volum direkt mit der Pipette.

Die 100 ccm Filtrat bringt man in ein Becherglas oder einen Erlenmeyerkolben, versetzt mit einigen Tropfen Methylorange oder Phenolphthalein oder Lackmus, titriert bis auf rot, farblos oder rot und berechnet, wie oben S. 142 angegeben. Der Rechenfehler, der dadurch begangen wird, daß man das Volum nicht in Rechnung zieht, welches der Niederschlag in dem nicht filtrierten Reste der Lösung

1) Unter Adsorption versteht man nach W. Ostwald (Die wissenschaftlichen Grundlagen der analyt. Chemie 5. Aufl. (1910)) die Eigenschaft der Berührungsflächen zwischen festen Körpern (Niederschlag, Filtermaterial) und Lösungen, derzufolge die Konzentration des gelösten Stoffes an diesen Stellen eine andere, und zwar meist eine größere ist, als in den übrigen Teilen der Lösung. Je nach der Natur des festen Körpers hält dieser den gelösten Stoff stärker oder weniger stark fest. Werden Niederschlag und Filter wiederholt ausgewaschen, so läßt sich die Wirkung der Adsorption meistens so weit aufheben, daß durch das Zurückhalten der konzentrierteren Lösung kein erheblicher Fehler bei der Analyse entsteht. Wird aber wie oben verfahren, indem bloß ein aliquoter Teil des Filtrats zur Gehaltsbestimmung verwendet wird, so kann das abfiltrierte Volum Lösung infolge der Adsorption am Filter einen etwas geringeren Gehalt haben als ein gleiches Volum nicht filtrierter Lösung. Das Filter sättigt sich aber schnell mit der konzentrierten Lösung, so daß, wenn man den zuerst durchgelaufenen kleinen Teil des Filtrats verwirft, die später filtrierende Lösung durch Adsorption nicht mehr verändert wird. Die Adsorption findet besonders zwischen Filtrierpapier und alkalischen Lösungen statt, und sie wird vielleicht verstärkt durch die Eigenschaft der Zellulose, lose Verbindungen, speziell mit Basen, einzugehen (Tollens, Kurzes Lehrb. d. Kohlenhydrate).

einnimmt, wodurch also der Gesamtgehalt der Lösung an Natriumhydroxyd etwas zu hoch berechnet wird, ist in den meisten Fällen ohne Bedeutung. Wie ein solcher Fehler in anderen Fällen zu korrigieren ist, wird weiter unten beschrieben (S. 174).

Im vorhergehenden waren aus einer Einwage von 10 g Substanz 500 ccm Lösung hergestellt worden, wodurch es ermöglicht wird, mehrere Titrationen auszuführen. Zu diesem Vorteil kommt die Gewähr für eine bessere Durchschnittsprobe und die Verminderung der Wägefehler. Bei Laugen ist eine homogene Durchschnittsprobe leichter zu nehmen, man kann daher etwa 4 g abwägen, auf 200 ccm bringen und 100 ccm der geklärten Lösung titrieren.

Kommt es, wie bei der Betriebskontrolle, mehr auf Schnelligkeit als auf höchste Genauigkeit an, so verfügt man auch in der Regel über genaue Normal-Säure. In diesem Falle wägt man auf einer kleinen Handwage so schnell wie möglich den zehnten Teil vom Normalgewicht des Natriumhydroxyds, 4,001 g Substanz ein, löst in Wasser, bringt die Lösung in einen Meßzylinder (S. 79) von 200 ccm, fügt Chlorbaryum hinzu, füllt auf 200 ccm auf, schüttelt und filtriert 100 ccm ab. Werden bei der Titration dieser 100 ccm Filtrat C ccm n-Säure verbraucht, so entspricht jeder Kubikzentimeter 2% NaOH, nach der Proportion:

g Substanz g NaOH

$$4{,}001 : 2 \,.\, 0{,}04001\, C = 100 : x, \quad \text{woraus} \quad x = 2\, C\,\%.$$

Die Chlorbaryummethode gibt unter Beboachtung der beschriebenen Vorsichtsmaßregeln für die meisten Zwecke genügend genaue Resultate. Nach verschiedenen älteren Vorschriften ausgeführt, kann die Methode indes zu erheblich von einander abweichenden Zahlen führen. Hierauf hat zuerst F. W. Küster[1]) aufmerksam gemacht. Als Fehlerquellen kommen in betracht 1. die Vernachlässigung des Volums des Baryumcarbonatniederschlages (s. S. 174), ein

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 13, 127 (1907).



Fehler, der um so kleiner wird, je größer das Gesamtvolum gemacht wird; 2. die Adsorption von Natriumhydroxyd durch den Niederschlag selbst und durch die Cellulose des Papiers (s. S. 143); 3. die Wiederaufnahme von atmosphärischem Kohlendioxyd bei den verschiedenen Operationen (Filtration u. a.). Das Verfahren, bei dem alle diese Fehlerquellen vermieden werden und welches absolut richtige Resultate liefert, besteht nun nach Küster darin, die Titration in der Flüssigkeit, in der sich der Baryumcarbonatniederschlag befindet, direkt, ohne Filtration, vorzunehmen. Nachdem man Chlorbaryum hinzugefügt und geschüttelt hat, versetzt man mit Phenolphthalein und läßt die Normal-Salzsäure direkt zu der geröteten Flüssigkeit fließen, bis Entfärbung eintritt, nur gegen Ende sehr langsam und unter kräftigem Schütteln.

Diese Art der Ausführung der Chlorbaryummethode war ursprünglich von Cl. Winkler angegeben worden. Sie verdient die ernsteste Beachtung, da sie nicht allein die einfachste ist, insofern Auffüllen, Filtrieren, Abmessen usw. fortfallen, sondern nach Küster auch die genauesten Resultate liefert.

Daß es wichtig ist, die Umsetzung des Natriumcarbonats mit Chlorbaryum in warmer Flüssigkeit zu bewirken, haben S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen[1]) durch direkte Versuche gezeigt. Fügt man das Chlorbaryum zu der kalten carbonathaltigen Lösung von Natriumhydroxyd, so findet man ein wenig Hydroxyd zu viel, und die Erklärung beruht wahrscheinlich auf folgendem. Das Natriumcarbonat ist in Lösung nicht allein elektrolytisch dissoziiert nach dem Schema:

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + CO_3'' , \qquad (1)$$

sondern als Salz einer schwachen Säure auch zum Teil hydrolysiert (s. S. 24 u. 53) nach dem Schema:

$$Na_2CO_3 + H\,.\,OH \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3 , \qquad (2)$$

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 45, 217 (1906).

oder

$$2\,Na^{\cdot} + CO_3'' + H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH' + Na^{\cdot} + HCO_3', \quad (3)$$

Kommen nun durch Zusatz von Chlorbaryum Baryumionen hinzu, so bildet sich nach der ersten Gleichung unlösliches Baryumcarbonat:

$$2\,Na^{\cdot} + CO_3'' + Ba^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + 2\,Cl' + BaCO_3, \quad (4)$$

während nach der dritten Gleichung die Möglichkeit vorhanden ist, daß sich Baryumhydrocarbonat bildet (wir müssen die Gleichung verdoppeln):

$$2\,Na^{\cdot} + 2\,OH' + 2\,Na^{\cdot} + 2\,HCO_3' + Ba^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + 2\,OH' + 2\,Na^{\cdot} + 2\,Cl' + Ba(HCO_3)_2. \quad (5)$$

Die durch die Gleichung (4) dargestellte Fällung ergibt eine vollständig neutrale Lösung; die letzte Gleichung (5) dagegen zeigt die Anwesenheit von Hydroxylionen OH′, und hierdurch würde sich die geringe, von Sörensen beobachtete Zunahme der Alkalität erklären. Nun ist zwar Baryumhydrocarbonat im festen Zustande nicht bekannt; allein man darf seine Existenz unter den erwähnten Umständen bis auf weiteres annehmen, um so mehr, als in der Wärme eine Zunahme der Alkalität nicht stattfindet; denn fügt man das Chlorbaryum zu der warmen Lösung, oder erwärmt man, wenn man es zur kalten Lösung gesetzt hat, das Ganze nachträglich, so wird keine Zunahme der Alkalität beobachtet. Diese Tatsache steht im Einklang mit der bekannten leichten Zersetzbarkeit der Hydrocarbonate in der Wärme.

Bestimmung von Alkalicarbonaten[1]).

Die Alkalicarbonate sind, wie S. 145 gezeigt wurde, in Lösung hydrolytisch gespalten:

1) In Carbonate lassen sich auch die Alkalisalze der organischen Säuren durch Glühen im Platintiegel umwandeln; der filtrierte wässerige Auszug des Rückstandes kann zur Bestimmung des Alkalis titriert werden, vorausgesetzt, daß das Salz keine Elemente ent-

$$2\,Na^{\cdot} + CO_3'' + H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + OH' + HCO_3'.$$

Versetzt man die Lösung mit einer Säure, z. B. mit Salzsäure, so wirken deren Ionen auf die Spaltungsprodukte des Salzes in der Weise ein, daß sich Wasser und Kohlensäure bildet, wobei die Kohlensäure als sehr unbeständige Verbindung in Wasser und Kohlendioxyd zerfällt:

$$2\,Na^{\cdot} + OH' + HCO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' = 2\,Na^{\cdot} + 2\,Cl' + H_2O + H_2CO_3, \qquad (6)$$
$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2.$$

Die Einwirkung der Säure beruht auf dem S. 25 erwähnten Satze aus der Ionenlehre, wonach sich undissoziierte oder wenig dissoziierte Verbindungen immer bilden, wenn ihre Ionen zusammentreffen. Im vorliegenden Falle sind es die Hydroxyl- und Hydrocarbonationen, die sich mit den Wasserstoffionen der Säure zu Wasser und der wenig dissoziierten Kohlensäure verbinden, so daß die Reaktion einfach durch folgendes Schema dargestellt wird:

$$OH' + HCO_3' + 2\,H^{\cdot} = H_2O + H_2CO_3. \qquad (7)$$

Sobald die in der Lösung des Carbonats ursprünglich vorhandenen OH'- und HCO_3'-ionen nach der letzten Gleichung verschwunden sind, schreitet der Zerfall des nicht dissoziierten Anteils des Carbonats weiter fort, so lange, bis alles Carbonat nach Gleichung (6) zersetzt ist. Dieser Endpunkt der Zersetzung soll nun durch den Farbenumschlag eines Indicators angezeigt werden. Vergleicht man aber die Gleichung (7) mit der Gleichung, welche die Neutralisation eines reinen Alkalihydroxyds durch Salzsäure darstellt:

$$Na^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Cl' = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O,$$

so erkennt man, daß die Neutralisation des Carbonats nicht so glatt verläuft, insofern als hierbei außer dem neutralen Wasser auch noch eine schwache Säure, die Kohlen-

hält, wie z. B. Schwefel, deren Oxydationsprodukte einen Teil der Alkalität sättigen.

säure frei wird. Nun ist aber bei der Besprechung der Indicatoren erörtert worden, daß einige derselben schon durch die schwache Kohlensäure eine Farbenänderung erleiden, während andere unempfindlich gegen Kohlensäure sind (S. 39, 41, 45). Von den gebräuchlichen Indicatoren sind es namentlich Lackmus und Phenolphthalein, die durch Kohlensäure verändert werden, während Methylorange praktisch unempfindlich dagegen ist. Hieraus folgt, daß man bei Anwendung der beiden erstgenannten Indicatoren dafür sorgen muß, daß die frei gewordene Kohlensäure entfernt wird, und dies geschieht einfach durch Kochen der Lösung, wodurch die Kohlensäure schnell in Wasser und flüchtiges Kohlendioxyd zerlegt wird:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2.$$

Um sich mit den Farbenerscheinungen, welche die drei genannten Indicatoren bei der Einwirkung von Kohlensäure zeigen, vertraut zu machen, empfiehlt es sich, folgende Versuche anzustellen. Man färbt etwa 200 ccm ausgekochtes und wieder abgekühltes Wasser mit Lackmustinktur blau und verteilt die Flüssigkeit in zwei kleine Kolben. In gleicher Weise beschickt man zwei andere Kolben mit Wasser, das durch zwei Tropfen Methylorange schwach gelb gefärbt ist; ein Kolben endlich enthält Wasser, welches durch Zusatz von einigen Tropfen Natriumcarbonat- und Phenolphthaleinlösung rot gefärbt ist. Leitet man nun durch Wasser gewaschenes Kohlendioxyd in einen der Lackmus enthaltenden Kolben, so sieht man die blaue Farbe alsbald in die violette umschlagen; der zweite Kolben mit dem rein blauen Wasser dient zum Vergleich. Fügt man alsdann zu der blauen Flüssigkeit in diesem Kolben einige Tropfen Salzsäure, so erscheint die „zwiebelrote“ Farbe des Lackmus, welche von der durch die Kohlensäure im anderen Kolben erzeugten violetten Nuance deutlich unterschieden werden kann. Erhitzt man beide Flüssigkeiten zum Kochen, so geht die violette Farbe, in dem Maße wie das Kohlendioxyd entweicht, wieder in die blaue über, die nun durch

einen Tropfen Salzsäure sofort in zwiebelrot umschlägt. Die zwiebelrote Färbung bleibt in beiden Kolben nach dem Kochen bestehen[1]).

Danach leitet man das Kohlendioxyd in eine der durch Methylorange schwach gelb gefärbten Flüssigkeiten; dabei beobachtet man den allmählichen Übergang aus rein gelb in die bräunliche, dunklere Färbung, die auch „Neutralfarbe", von F. W. Küster[2]) „Normalfärbung" genannt wird. Ein Tropfen Salzsäure wandelt diese Färbung in rot (nelkenrot) um. Der Umschlag aus dem bräunlichen in den rein roten Farbenton ist sehr scharf und wird niemals durch Kohlensäure, sondern nur durch starke Säure hervorgebracht; dennoch zeigt der Versuch, daß das Methylorange nicht ganz unempfindlich gegen Kohlensäure ist. Es fragt sich nun, welche von den beiden Färbungen, die bräunliche oder die rote, soll man als Endreaktion bei der Sättigung von Alkalicarbonaten mit Säuren gelten lassen? Wenn wir zunächst von aller Theorie absehen, und uns nur an die Versuchsresultate halten, so ergibt sich aus den Zahlen, die Küster beim Titrieren bekannter Mengen von chemisch reinem Natriumcarbonat erhalten hat (a. a. O.), daß der Verbrauch an Normal-Salzsäure genau der äquivalenten Menge Natriumcarbonat entspricht, wenn die oben beschriebene bräunliche „Normalfärbung" erzielt ist. Dies ist Grund genug, diese Färbung als Endreaktion zu betrachten, und Lunge schließt sich dem an, empfiehlt jedoch, alsdann noch einen Tropfen Säure zuzugeben, der einen Umschlag in entschieden rötliche Färbung hervorbringen muß, und diesen letzten Tropfen nicht mitzurechnen.

---

1) In neuerer Zeit gebrauchen einige Autoren die Bezeichnung „zwiebelrot" für die durch Kohlensäure erzeugte violette Übergangsfarbe des Lackmus. In diesem Buche ist mit „zwiebelrot" die ins Orange spielende rote Färbung gemeint, wie sie nur durch **starke** Säuren hervorgebracht wird, die sich also beim Kochen nicht mehr verändert; in diesem Sinne ist die Bezeichnung von Mohr immer gebraucht worden.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 13, 147 (1897).



Die genannte Vorsicht ist sehr berechtigt, weil der Übergang aus dem rein gelben in den bräunlichen Farbenton nicht für jedes Auge deutlich genug ist. Dabei empfiehlt es sich stets, die oben beschriebene Flüssigkeit — ca. 100 ccm Wasser mit zwei Tropfen Methylorange und mit Kohlendioxyd gesättigt — für den Vergleich zur Hand zu haben. Vor allen Dingen muß aber, wie schon mehrfach betont, die Einstellung der Titersäure nach demselben Modus geschehen.

Was nun die theoretische Seite der Frage anlangt, so läßt sich die Tatsache, daß die „Normalfärbung", die man durch Sättigung einer Methylorangelösung mit Kohlendioxyd erhält, auch wirklich das Ende der Sättigung von Natriumcarbonat durch Salzsäure anzeigt, nach Küster in folgender Weise erklären.

Es scheint auf den ersten Blick, als ob zwei Versuchsergebnisse mit einander im Widerspruch stehen: beim Sättigen der verdünnten wässerigen Methylorangelösung mit Kohlendioxyd ist der Übergang aus der rein gelben Färbung in die intensiv bräunliche ein ganz allmählicher; beim Sättigen einer Natriumcarbonatlösung mit Salzsäure ist dieser Übergang ein plötzlicher. Die Erklärung hierfür liefert die Ionentheorie. Damit überhaupt ein Farbenumschlag des Methylorange stattfinde, müssen Wasserstoffionen in die Lösung kommen, welche die Dissoziation des Methyloranges zurückdrängen, wodurch also die Molekel der Substanz gebildet wird, deren Farbe rot ist (vgl. S. 30). Die durch Einleiten von Kohlendioxyd in die wässerige Methylorangelösung gebildete Kohlensäure bildet, obschon sie nur schwach dissoziiert ist, genügend Wasserstoffionen ($H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'$), um die Dissoziation des Methyloranges so weit zurückzudrängen, daß die hierbei entstehenden roten Molekeln mit den noch vorhandenen gelben Anionen des Methyloranges die bräunliche Mischfarbe erzeugen, indessen findet dieser Prozeß naturgemäß allmählich statt, wie auch der Versuch zeigt.

Neutralisiert man eine Lösung von Natriumcarbonat mit Salzsäure, so bildet sich zunächst Natriumhydrocarbonat

und zwar so lange, bis die Hälfte des Carbonats in Hydrocarbonat umgewandelt ist:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl.$$

Die Umwandlungsprodukte sind dissoziiert nach dem Schema: $Na^{\cdot} + HCO_3' + Na^{\cdot} + Cl'$, es sind also keine Wasserstoffionen vorhanden, die auf das Methylorange einwirken könnten. Fährt man mit dem Zusatz von Salzsäure fort, so beginnt die Zersetzung des Natriumhydrocarbonats:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2CO_3,$$

und von diesem Augenblick ab ist freie Kohlensäure vorhanden. Wenn man aber trotzdem keine Einwirkung auf den Indicator wahrnimmt, so liegt dies daran, daß die Dissoziation der Kohlensäure, die nach dem Schema:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'$$

stattfindet, in diesem Falle nicht eintreten kann, weil noch Natriumhydrocarbonat, also ein Salz der schwachen Kohlensäure, zugegen ist. Da nämlich dieses Salz, wie alle Salze, selbst die mit schwacher Säure, stark dissoziiert ist (s. S. 24):

$$Na\,HCO_3 \rightleftarrows Na^{\cdot} + HCO_3',$$

so enthält die Lösung eine große Menge Hydrocarbonationen (HCO_3'), die nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissoziation der Kohlensäure zurückdrängen (S. 25), so daß also, trotzdem daß freie Kohlensäure zugegen ist, ihre Wirkung als Säure, die ja nur auf der Anwesenheit von Wasserstoffionen beruht, aufgehoben ist. Dieser Zustand bleibt bei fortgesetztem Zusatz von Salzsäure bestehen, so lange, bis das letzte Molekül Natriumhydrocarbonat zersetzt ist. Alsdann kann die Kohlensäure, deren Dissoziation nun nicht mehr verhindert wird, ihre Wirkung als Säure entfalten, d. h. es tritt der Farbenumschlag aus rein gelb in die bräunliche „Normalfärbung" plötzlich ein.

Um nun noch die Einwirkung der Kohlensäure auf Phenolphthalein zu beobachten, leitet man das gereinigte

Kohlendioxyd in den Kolben, der die verdünnte Lösung von Natriumcarbonat und Phenolphthalein enthält (S. 148), die rote Lösung wird dabei in kurzer Zeit gänzlich farblos. Beim Erhitzen zum Kochen, wodurch die Kohlensäure ausgetrieben wird, nimmt die Lösung ihre rote Färbung wieder an. Dasselbe Verhalten zeigt eine Lösung von Natriumcarbonat, wenn man sie nach Zugabe einiger Tropfen Phenolphthalein nach und nach mit Salzsäure versetzt. Die rote Farbe der Lösung blaßt allmählich ab und verschwindet dann vollständig. Kocht man danach, so tritt die Färbung wieder auf, verschwindet auf Zusatz von Salzsäure wieder und bleibt, wenn man diese Operationen fortsetzt, schließlich auch nach längerem Kochen ganz aus[1]), ähnlich wie eine mit Lackmus gefärbte Lösung schließlich zwiebelrot gefärbt bleibt. Das Verhalten des Phenolphthaleins wird eingehender noch weiter unten bei der Bestimmung von Hydroxyd neben Carbonat besprochen.

Für die Titration von Alkalicarbonat mit Hilfe der drei genannten Indicatoren sind in dem vorhin Gesagten die Unterlagen gegeben. Benutzt man Lackmus oder Phenolphthalein, so muß die Titration in der Wärme beendigt werden; benutzt man Methylorange, so kann und muß bei gewöhnlicher Temperatur titriert werden, weil der Farbenübergang in der Wärme, schon über 30°, nicht scharf ist, sondern allmählich verläuft; auch soll man nur höchstens zwei Tropfen der S. 43 beschriebenen Methylorangelösung hinzufügen. Bei Lackmus und Phenolphthalein kommt es auf die Menge nicht so sehr an.

Hat man genau normale Salzsäure, so entspricht 1 ccm Säure 0,053 g Na_2CO_3 (S. 152), eine Bürettenfüllung von 50 ccm also 2,65 g Na_2CO_3, und wenn man mit einer Füllung auskommen will, so darf man demnach von einer hochprozentigen Substanz nicht mehr als 2,65 g abwägen. Nimmt man genau diese Einwage, so entspricht jedes Kubikzenti-

1) Vorausgesetzt, daß nicht aus dem Glasgefäß wieder Alkali in Lösung geht. Man benutzt am besten Gefäße aus Jenaer Glas oder gute Porzellanschalen.

meter Säure 2%; denn wenn C ccm Säure verbraucht wurden, so ergibt sich aus der Proportion:

$$\begin{array}{ccc} \text{g Substanz} & & \text{g } Na_2CO_3 \\ 2{,}65 & : & 0{,}053\,C = 100 : x\,, \\ & & x = 2\,C\%\,. \end{array}$$

Da 0,1 ccm Säure 0,2% Na_2CO_3 entspricht, so läßt sich aus der Genauigkeit, mit der man Bruchteile von 0,1 ccm abschätzen kann, die Grenze des aus dieser Quelle herrührenden Fehlers bestimmen. Kann man z. B. mit Bestimmtheit sagen, der Meniscus steht tiefer als 45,45 ccm und höher als 45,50 — was nicht schwierig ist —, so liegt der Prozentgehalt zwischen 90,90 und 91,00, man wird also ablesen 45,475 ccm entsprechend 90,95% und kann dann behaupten, das Resultat ist auf $\pm$ 0,05% richtig. Zu bedenken ist immer, daß die zulässige Fehlergrenze eines Büretteninhaltes von 50 ccm schon 0,04 ccm beträgt (vgl. S. 71), abgesehen von anderen Fehlerquellen. Es soll hier gewiß nicht der Bequemlichkeit, sich mit annähernd genauen Ablesungen zufrieden zu geben, das Wort geredet werden; im Gegenteil, es ist sehr zu empfehlen, bei jeder Operation, sei sie chemischer Natur, sei sie eine Messung, die höchste, für den jeweiligen Zweck nötige Genauigkeit anzustreben. Wovor gewarnt werden soll, ist nur die besonders von Anfängern beliebte Art und Weise, in Analysenberichten die Maßzahlen mit einer übertriebenen Genauigkeit auszuschmücken, um dadurch die Resultate glaubwürdiger erscheinen zu lassen, dabei aber andere Fehlerquellen zu übersehen. Es ist dieses ebenso zwecklos wie Resultate auf übermäßig viele Dezimalstellen auszurechnen[1]).

Scharf getrocknete Soda ist ziemlich stark hygroskopisch. Man muß daher wissen, ob man imstande ist, die Einwägung einer bestimmten Menge so schnell auszuführen, daß hierbei kein Fehler begangen wird. Im anderen Falle

1) Bunsen benutzte bei der Ausarbeitung seiner jodometrischen Methode im Jahre 1853 (s. Jodometrie) Büretten, die nur in 0,5 ccm eingeteilt waren, und las die 0,1 ccm durch Schätzung ab.



muß man auf diese Art Wägung verzichten und eine beliebige Menge Substanz im verschlossenen Wägegläschen, direkt oder durch Differenz, abwägen. Da hierbei der Vorteil des bequemen Rechnens verloren geht, so ist es, wie schon S. 125 gezeigt wurde, nicht erforderlich, daß die Säure genau normal ist. Entspricht 1 ccm T g Na_2CO_3 und werden C ccm Säure auf eine Einwage von E g Substanz verbraucht, so ergibt sich der Prozentgehalt aus der Proportion:

$$E : CT = 100 : x; \quad \text{woraus } x = 100 \frac{CT}{E} \,\%\, Na_2CO_3.$$

Man löst die abgewogene Menge Substanz in ca. 100 ccm Wasser entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmen in einem Kolben auf. Bei Anwendung von Methylorange kühlt man die Lösung wieder ab (s. S. 43), fügt zwei Tropfen des Indicators hinzu und titriert mit der Titersäure bis auf die „Normalfärbung“ (S. 151).

Wendet man Lackmus oder Phenolphthalein an, so kann man die Titersäure sofort zu der heißen Lösung fließen lassen, da man ja doch zuletzt bis zum Kochen erhitzen muß (s. S. 39, 41). Die Endreaktion ist bei Lackmus das Auftreten der bleibenden zwiebelroten Färbung, bei Phenolphthalein bleibende Entfärbung. B. Reinitzer[1]) hat gefunden, daß die Schärfe des Farbenumschlages bei Lackmus in der Kälte viel größer ist als in der Hitze. Um aus dieser bis vor Reinitzer nicht bekannten Tatsache Nutzen zu ziehen, müßte man die Flüssigkeit, wenn der Endpunkt bald erreicht ist, unter einem Wasserstrahl schnell abkühlen und die Titration in dieser kalten Flüssigkeit zu Ende führen. Das Verfahren wird hierdurch umständlicher und dürfte sich nur empfehlen, wenn es sich um Titration geringer Mengen von Alkali unter Anwendung von $^1/_{10}$ n-Salzsäure handelt.

Sowohl bei Anwendung von Lackmus wie von Phenolphthalein ist zu beachten, daß durch das notwendige lange Kochen Alkali in meßbarer Menge aus gewöhnlichem Glase

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1894, 547.



aufgelöst werden kann. Dies kommt bei Bestimmung geringer Mengen Alkali in betracht. Bei Anwendung von Jenaer Glas ist der Fehler nicht zu befürchten.

Gemische von Alkalihydroxyd und Alkalicarbonat.

Das Prinzip der Analyse solcher Gemische nach der Chlorbaryummethode ist S. 140 ff. schon erörtert worden, und ebenso die Ausführung behufs Bestimmung des Alkalihydroxyds. Zur Bestimmung des Carbonats bedarf es nur noch einer Titration der Gesamtalkalität, und diese wird nach S. 146 ff. ausgeführt, indem man das Gemisch titriert, als ob es reines Carbonat wäre. Man macht also entweder zwei Einwagen, oder man wägt eine größere Menge des Gemisches ab, bringt die Lösung in einem Meßkolben auf 500 oder 1000 ccm und entnimmt mit der Pipette aliquote Teile zu den Bestimmungen. Man kann dann auch, wenn man annähernd weiß, welcher der beiden Bestandteile vorwiegt, zu dessen Bestimmung ein kleineres, zur Bestimmung des anderen ein größeres Volum in Arbeit nehmen.

Man rechnet zunächst die bei den Titrationen der zwei aliquoten Teile Lösung verbrauchten Volume Säure auf das Gesamtvolum um. Bezeichnet alsdann

E die Einwage,

C die bei der Titration der Gesamtalkalität verbrauchten Kubikzentimeter Säure (auf das Gesamtvolum umgerechnet),

c die bei der Titration des Hydroxyds verbrauchten Kubikzentimeter Säure (ebenfalls umgerechnet); entspricht ferner

1 ccm Säure T g Na_2CO_3 und t g NaOH,

so ergibt sich der Prozentgehalt an NaOH aus der Proportion:

$$E : c\,t = 100 : x, \text{ woraus } x = 100\,\frac{c\,t}{E}\,\%\ \text{NaOH},$$

der Prozentgehalt an Carbonat aus:

$$E : (C - c)\,T = 100 : y, \text{ woraus } y = 100\,\frac{(C - c)\,T}{E}\,\%\ Na_2CO_3.$$

Ist die Säure normal, so ist $T = 0{,}053$ g Na_2CO_3, $t = 0{,}04001$ g NaOH.

Während die Analyse eines Gemisches von Alkalihydroxyd und Alkalicarbonat nach der Chlorbaryummethode, besonders in der Winkler-Küsterschen Ausführung (ohne Abfiltrieren des Baryumcarbonats, S. 145), absolut richtige Resultate liefert, gleichgültig, in welchem Verhältnis die beiden Bestandteile in dem Gemische vorhanden sind, ist die im folgenden beschriebene sogenannte Phenolphthaleinmethode nur bei Bestimmung von wenig Carbonat neben viel Hydroxyd zuverlässig, also bei der Analyse von wenig Carbonat enthaltendem Ätznatron. Phenolphthalein färbt Lösungen von Alkalihydroxyden und von Alkalicarbonaten rot; leitet man in diese Lösungen Kohlendioxyd ein, so verblaßt die Färbung und verschwindet schließlich ganz. Man nahm nun früher an, die Entfärbung tritt in dem Augenblick ein, wo das letzte Molekül Carbonat durch Umwandlung in Hydrocarbonat verschwindet; man nahm also an, daß Phenolphthalein durch Natriumhydrocarbonat nicht gefärbt würde, was durch nicht ganz streng durchgeführte Versuche auch bestätigt schien.

Auf diese Annahme hin hatte R. B. Warder[1]) die Bestimmung von Carbonat neben Hydroxyd nach folgender Methode vorgeschlagen[2]). Man titriert die mit Phenolphthalein gerötete kalte Lösung, die Carbonat und Hydroxyd enthält, mit Säure bis zum Verschwinden der roten Färbung. War die Lösung genügend verdünnt, und die Säure langsam genug zugesetzt worden, um ein Aufbrausen und Entweichen von Kohlendioxyd zu verhindern, so kann man annehmen, es wird zunächst alles Hydroxyd gesättigt und danach die eine Hälfte des Natriumcarbonats zersetzt, während die andere in Natriumhydrocarbonat umgewandelt wird, nach den Gleichungen:

1) American Chemical Journal 3, 55 (1881).

2) F. Lux hatte schon dasselbe Prinzip unter Anwendung von Flavescin als Indicator verwertet (Zeitschr. f. analyt. Chemie 19, 457 (1880)), was von Warder später anerkannt wurde.



$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O, \quad (1)$$

$$Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3. \quad (2)$$

Nimmt man, wie erwähnt, an, daß die Entfärbung und die Umwandlung des Carbonats in Hydrocarbonat zusammenfallen, so muß das verbrauchte Volum Säure (C′) der Gesamtmenge von Natriumhydroxyd plus der Hälfte des Natriumcarbonats entsprechen. Man braucht also nur noch die zweite Hälfte des Carbonats zu bestimmen. Zu diesem Zweck kann man, wie Warder verfuhr, die Lösung zum Kochen erhitzen und diese nun wieder gerötete Flüssigkeit weiter titrieren, bis sie auch nach längerem Kochen farblos bleibt. Werden bei dieser zweiten Operation C ccm Säure verbraucht, so entsprechen 2 C ccm dem Gesamtcarbonat, und wurden bei der ersten Titration C′ ccm Säure verbraucht, so entsprechen (C′ — C) ccm dem Gehalt an Natriumhydroxyd.

Bei einer kritischen Prüfung dieser Methode fand Küster (S. 149), daß beim Titrieren einer Lösung von Natriumcarbonat unter den vorgenannten Bedingungen bis zur Entfärbung nicht genau die Hälfte des Säurevolums verbraucht wurde, welches dem Gesamt-Natriumcarbonat entsprach; es wurde vielmehr etwas mehr Säure verbraucht. Der Versuch wird in folgender Weise angestellt. Man bestimmt den Gesamtsäureverbrauch für eine gewisse Menge Natriumcarbonat. Die Hälfte der so gefundenen Säuremenge setzt man zu einer gleichen Menge Natriumcarbonat wie vorhin, wobei man einen Kohlensäureverlust sorgfältig vermeidet. Hierdurch wird genau die Hälfte des Carbonats in Hydrocarbonat umgewandelt (Gleichung 2), so daß die Lösung neben dem indifferenten Natriumchlorid nur noch Natriumhydrokarbonat enthält. Da nun trotzdem die Lösung noch rot gefärbt war, so lag die Vermutung nahe, daß dieses Salz, entgegen allen früheren Behauptungen, Phenolphthalein rot färbt. Daß dies bei richtig angestelltem Versuche tatsächlich der Fall ist, konnte Küster direkt beweisen; er zeigte aber auch gleichzeitig, daß dies

der Theorie nach so sein muß, und ebenso die Umstände, unter welchen diese Färbung verhindert wird.

Natriumhydrocarbonat ist, wie S. 53 erwähnt, als Salz der sehr schwachen Kohlensäure, zu einem beträchtlichen Teile hydrolytisch gespalten, seine verdünnte Lösung enthält daher nach dem Schema:

$$Na^{\cdot} + HCO_3' + H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH' + H_2CO_3$$

Hydroxylionen, deren Konzentration unter günstigen Umständen so groß werden kann, daß sie durch das gegen Hydroxylionen äußerst empfindliche Phenolphthalein angezeigt werden. Die erwähnten günstigen Umstände sind alle diejenigen, welche die hydrolytische Spaltung zu vergrößern streben, also namentlich große Verdünnung und höhere Temperatur der Lösung. Höhere Temperatur kommt nicht in betracht, weil ja nur bei gewöhnlicher Temperatur titriert wird. Bedingungen dagegen, welche die Hydrolyse zurückdrängen, können die Konzentration der Hydroxylionen so weit vermindern, daß diese Ionen nicht mehr wahrnehmbar auf das Phenolphthalein einwirken. Eine solche in Frage kommende Bedingung ist größere Konzentration; dann aber auch die Gegenwart freier Kohlensäure; denn wenn die Konzentration eines der Bestandteile auf der rechten Seite der Gleichung vergrößert wird, so verläuft die Reaktion nach dem Massenwirkungsgesetz von rechts nach links. Diese Bedingung tritt ein, wenn durch fortgesetztes Zutropfen von Säure das Ende des Prozesses:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

schon überschritten ist und die Reaktion:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2CO_3$$

beginnt. Alsdann verblaßt die rote Färbung immer mehr und verschwindet schließlich, aber dann ist auch der Punkt, auf den sich die Berechnung eigentlich stützen soll, d. h. der Punkt, bei dem gerade nur alles Carbonat in Hydrocarbonat umgewandelt ist, schon merklich überschritten. Durch diese

Zurückdrängung der Hydrolyse durch freie Kohlensäure wird also die Bestimmung nicht richtiger. Dagegen kann der durch Schema S. 158 dargestellte Prozeß auch dadurch rückgängig gemacht werden, daß man die Konzentration der Natriumionen vergrößert durch Zusatz von Natriumchlorid, wodurch überhaupt schon die elektrolytische Dissoziation des $NaHCO_3$ vermindert wird; mit anderen Worten: ein Zusatz von Natriumchlorid macht die Titration des Natriumcarbonats mit Phenolphthalein nach der Warderschen Methode richtiger. G. Lunge und W. Lohöfer[1]) haben gezeigt, daß man bei einem Zusatz von mindestens 3,5 Mol NaCl auf 1 Mol Na_2CO_3 bis auf 0,1 ccm genaue Resultate erhält. Warder selbst hatte schon empirisch gefunden, daß die Bestimmung des Natriumcarbonats neben Hydroxyd richtig ist, wenn die Menge des Carbonats nicht zu groß im Verhältnis zur Hydroxydmenge ist. Lunge hat dies bestätigt, und die oben nach Küster entwickelte Theorie gibt hierfür die Erklärung; denn unter diesen Umständen bildet sich bei der Titration durch Sättigung des Hydroxyds die erforderliche Menge Natriumchlorid. Lunge konnte auch bestätigen, daß die anderen, die Hydrolyse zurückdrängenden Umstände günstig auf die Bestimmung einwirken, und empfiehlt, in möglichst konzentrierter Lösung und bei niedriger Temperatur zu arbeiten.

Es wurde oben gezeigt, daß die Titration der zweiten Hälfte des Natriumcarbonats, also nach der ersten Entfärbung, in der Siedehitze ausgeführt werden kann; selbstredend kann diese Titration auch in der Kälte geschehen, wenn man nach der ersten Entfärbung 2 Tropfen Methylorange zur Lösung fügt und bis auf die „Normalfärbung“ (S. 154) weiter titriert.

Gemische von Alkalicarbonat und Alkalihydrocarbonat.

Es kann sich darum handeln, wenig Hydrocarbonat neben viel Carbonat zu bestimmen, wie z. B. in Sodalaugen,

---

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1901, 1125.

die zur Umwandlung einer geringen Menge von Natriumhydroxyd in Carbonat mit überschüssigem Kohlendioxyd behandelt wurden; oder um Bestimmung von wenig Carbonat neben viel Hydrocarbonat, also im Natriumbicarbonat des Handels.

Für den ersten Fall besteht die qualitative Probe gewöhnlich darin, daß man die Lösung mit überschüssigem Baryumchlorid versetzt, wodurch das Carbonat glatt, das Hydrocarbonat aber unter Freiwerden von Kohlensäure zersetzt wird, nach den Gleichungen:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = 2\,NaCl + BaCO_3,$$
$$2NaHCO_3 + BaCl_2 = 2\,NaCl + BaCO_3 + H_2CO_3.$$

Versetzt man das Filtrat mit Kalk- oder Barytwasser, so erzeugt die freie Kohlensäure einen Niederschlag oder eine Trübung von Calcium- bzw. Baryumcarbonat. Über die Fällung von Carbonaten mit Baryumchlorid vgl. übrigens S. 140. Am sichersten gibt aber die quantitative Analyse (s. weiter unten) Aufschluß über Anwesenheit von Hydrokarbonat neben Carbonat.

Zur Erkennung von Carbonat neben Hydrocarbonat gibt es verschiedene qualitative Proben.

Natriumhydrocarbonat gibt sowohl im festen Zustande als in Lösung beim Stehen an der Luft, auch bei gewöhnlicher Temperatur, etwas Kohlendioxyd ab, mehr bei höherer Temperatur. Lösungen von Bicarbonat dürfen daher nur bei gewöhnlicher Temperatur, am besten bei 15°, hergestellt werden, wenn man Verluste an Kohlensäure vermeiden will. Auch muß Schütteln vermieden werden. Bei 15° lösen 100 Teile Wasser ca. 9 Teile Salz; unterhalb dieser Temperatur ist die Löslichkeit zu gering. Ganz carbonatfreies Hydrokarbonat stellte Küster für seine Untersuchungen dar (S. 157), indem er in eine mit Eis gekühlte Lösung von reinem Natriumcarbonat mehrere Stunden lang einen Strom von gereinigtem Kohlendioxyd einleitete, die Mutterlauge von dem ausgeschiedenen, ganz sicher karbonatfreien Hydrocarbonat abgoß und das Salz unter beständiger Kühlung

mit eiskaltem Wasser wusch. Um zu zeigen, daß dieses ganz reine Hydrocarbonat Phenolphthalein rot färbt, befreit man eine größere Menge Wasser durch langes Auskochen in Jenaer Glas von Kohlensäure, kühlt es durch Eis ab und fügt 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu je 200 ccm Wasser. Alsdann bringt man mit Hilfe eines in Eis gekühlten Glasstabes eine kleine Menge des Salzes in das Wasser, wodurch dieses sofort deutlich rot gefärbt wird. Die Rötung verschwindet, wenn man die Hydrolyse durch Eintragen von größeren Mengen Hydrocarbonat oder von reinem Natriumchlorid zurückdrängt (vgl. S. 159). Küsters Beobachtungen sind von anderer Seite bestätigt worden.

Was nun den qualitativen Nachweis von Carbonat in Hydrocarbonat anlangt, so finden sich noch immer Vorschriften, die auf der Phenolphthaleinreaktion beruhen; so soll man nach dem Arzneibuch 1 g Bicarbonat in 20 Teilen Wasser von einer 15° nicht übersteigenden Temperatur ohne Umschütteln lösen und 3 Tropfen Phenolphthalein hinzufügen. Eine Rötung, die mehr als 0,2 ccm Normal-Salzsäure erfordert, soll auf einen Carbonatgehalt deuten. Daß diese Probe nicht sehr zuverlässig ist, ergibt sich aus Küsters Untersuchungen (S. 157).

Eine andere Probe besteht darin, daß die Hydrocarbonatlösung mit einer Lösung von Mercurichlorid versetzt, im Falle der Abwesenheit von Carbonat erst nach einiger Zeit eine weiße Trübung gibt, während Carbonat eine gelbe, schnell braun werdende Fällung eines basischen Mercuricarbonats erzeugt:

$$4\,Na_2CO_3 + 4\,HgCl_2 = Hg_4O_3(CO_3) + 8\,NaCl + 3\,CO_2.$$

Sehr zuverlässig ist auch diese Probe nicht, sondern auch hier verläßt man sich am besten auf die quantitative Bestimmung. Von den verschiedenen hierzu vorgeschlagenen Methoden kann die Lungesche wohl als die einfachste und genaueste empfohlen werden. Sie ist auf beide vorgenannte Fälle anwendbar.

Man löst ca. 5 g Salz in etwa 100 ccm ausgekochtem

und wieder auf 15° abgekühltem Wasser, ohne umzuschütteln (s. oben), setzt ca. 10 g reines Chlornatrium hinzu und kühlt die Lösung auf nahe an 0° ab (vgl. S. 159). Alsdann setzt man einige Tropfen Phenolphthalein hinzu und titriert mit n-Salzsäure bis auf farblos, wobei man, um jedes Entweichen von Kohlendioxyd zu verhindern, die Bürettenspitze in die Lösung eintauchen läßt. Hierbei wird nur das Carbonat zersetzt, indem die eine Hälfte in Chlornatrium, die andere in Hydrocarbonat umgewandelt wird (S. 156). Werden dabei C ccm Säure verbraucht, so ist der Gehalt an Natriumcarbonat 2 C multipliziert mit dem auf Carbonat bezüglichen Faktor der Säure (S. 156). Nach dem Verschwinden der Rötung enthält die Lösung (außer dem indifferenten Chlornatrium) nur noch das ursprüngliche Hydrocarbonat plus der bei der Titration gebildeten Menge, und diese wird bei der jetzt auf Zusatz von Methylorange vorzunehmenden vollständigen Neutralisation C ccm Säure verbrauchen, so daß, wenn bis zum Farbenumschlag in rot im ganzen c ccm Säure verbraucht werden, (c — C) ccm dem ursprünglich vorhandenen Hydrocarbonat entsprechen und mit dem Faktor für Hydrocarbonat multipliziert, die Menge dieses Bestandteils angeben. Man hat dann nur noch von der Einwage aus auf Prozent umzurechnen.

Bestimmung von Ammoniak und Ammoniumsalzen.

Die direkte Titration einer wässerigen Ammoniaklösung geschieht im allgemeinen wie die der Alkalihydroxyde; Phenolphthalein als Indicator ist hier nicht allein wegen seiner Empfindlichkeit gegen Kohlensäure, sondern auch besonders wegen der hydrolytischen Spaltung der bei der Sättigung mit Säure entstehenden Ammoniumsalze gänzlich unbrauchbar (vgl. S. 29). Was die Anwendung von Lackmus anlangt, so ist zu beachten, daß, wenn die Ammoniaklösung etwas Carbonat enthält, man die hierdurch verursachte violette Färbung, wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks, nicht durch Kochen wieder in die blaue Färbung

zurückverwandeln kann; da die Titration daher in der Kälte zu Ende geführt werden muß, so dürfte man bei Lackmus nur bis zur Violettfärbung titrieren. Man wird also aus diesen verschiedenen Gründen am besten mit Methylorange titrieren. Man kann die Titration aber auch in der Weise ausführen, daß man die abgemessene Menge Ammoniaklösung in eine so große abgemessene Menge Normal-Salzsäure einfließen läßt, daß noch ein Überschuß von Säure bleibt. Dieser Überschuß wird durch Normalalkali unter Zusatz von Methylorange zurücktitriert. Da 1 ccm n-HCl 0,03647 g HCl enthält, so entspricht nach der Gleichung:

$$\underset{17,04}{NH_3} + \underset{36,47}{HCl} = NH_4Cl$$

1 ccm Normal-Salzsäure 0,01704 g NH_3; hat man C ccm n-HCl angewandt, einen Teil davon durch ein abgemessenes Volum v Ammoniakflüssigkeit neutralisiert und zur Neutralisation des Säureüberschusses c ccm n-NaOH verbraucht, so enthielt das Volum Ammoniakflüssigkeit (C — c) 0,01704 g NH_3. Behufs Umrechnung des Resultates in Prozent muß man das spezifische Gewicht δ der Ammoniakflüssigkeit nach einer der bekannten Methoden bestimmen; aus der Proportion:

$$v\,\delta : (C - c)\,0,01704 = 100 : x,$$

ergibt sich alsdann $x = \frac{(C - c)\,1,704}{v\,\delta}$ % NH_3.

Die bedeutendste Fehlerquelle beim Titrieren von Ammoniaklösungen ist die Flüchtigkeit, die besonders die Analyse hochprozentiger Lösungen schwierig macht. Will man eine solche Lösung direkt mit Säure titrieren, so ist es am besten, ein abgemessenes Volum[1]) in eine größere Menge Wasser, die sich in einem 500- oder 1000 ccm-Kolben befindet, fließen zu lassen, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und von dieser verdünnteren Lösung die zur Titration nötigen Volume abzumessen. Die im Handel vorkommen-

1) Über das Abmessen mit der Pipette s. S. 80.

den Ammoniakflüssigkeiten enthalten zwischen 25% (gewöhnlicher Salmiakgeist) und 38% NH_3 (zur Eisfabrikation), und da man sie, wie anempfohlen, vor der Titration verdünnt, so empfiehlt es sich auch, Salzsäure von geringerer Konzentration als normaler anzuwenden, z. B. $^1/_5$- oder $^1/_4$-normale; bei geringerer Stärke als $^1/_5$ n gibt Methylorange keine scharfen Farbenumschläge.

Die Tabelle im Anhang gibt für reine Ammoniaklösungen die Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht und NH_3-Gehalt an.

Ammoniumcarbonate

haben bekanntlich sehr verschiedene Zusammensetzung und verändern sich beim Lagern an der Luft. Die Analyse durch Titration kann sich nur darauf erstrecken, die Gesamtalkalität und den Kohlensäuregehalt zu bestimmen. Aus diesen Daten die Zusammensetzung des Salzes zu berechnen, hat selten einen Zweck. Die Gesamtalkalität titriert man mit Normal-Salzsäure und Methylorange genau so, wie man reine Ammoniaklösung titriert. Zur Bestimmung der Kohlensäure versetzt man die Lösung mit Ammoniak, damit, falls saures Carbonat vorliegt, die gesamte Kohlensäure an Ammoniak gebunden wird. Dann fügt man genügend Chlorbaryumlösung hinzu, um alle Kohlensäure an Baryum zu binden, erwärmt (S. 145), filtriert möglichst bei Luftabschluß, und wäscht das Baryumcarbonat mit heißem kohlensäurefreiem Wasser so lange aus, bis rotes Lackmuspapier vom Filtrat nicht mehr blau gefärbt wird. Den Niederschlag samt dem Filter bringt man in ein Becherglas und löst ihn unter schwachem Erwärmen in einem abgemessenen Volum Normal-Salzsäure, mit der man vorher den Kolben, in dem die Fällung stattgefunden hatte, ausgespült hat, falls Baryumcarbonat an den Glaswänden haften geblieben war. In der erkalteten Lösung titriert man den Überschuß der Salzsäure auf Zusatz von Methylorange mit Normal-Natronlauge zurück (vgl. S. 170).

Der oben vorgeschriebene Zusatz von Ammoniak zur

Ammoniumcarbonatlösung ist unbedingt erforderlich, weil ohne denselben beim Fällen einer Lösung von saurem Ammoniumcarbonat Kohlensäureverlust eintreten würde (S. 160).

Bestimmung des Ammoniaks in Salzen.

Sämtliche Ammoniumsalze haben die Eigenschaft, durch Lösungen der Alkalihydroxyde in der Weise zersetzt zu werden, daß ihre Säure an das Alkali gebunden und das Ammoniak in Freiheit gesetzt wird. Durch genügend langes Kochen der Mischung läßt sich alles Ammoniak austreiben und in einer abgemessenen Menge Normal-Säure in der Vorlage auffangen; die Säuremenge wird so groß genommen, daß nach vollständiger Aufnahme des Ammoniaks ein Überschuß an Normal-Säure bleibt, der mit Normal-Natronlauge zurücktitriert wird. Aus der Gleichung, welche die Zersetzung des Ammoniumsalzes durch Alkalilauge darstellt, z. B. für Sulfat:

$$\underset{132,17}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{2.40,01}{2\,NaOH} = \underset{2\,.\,17,04}{2\,NH_3} + Na_2SO_4 + 2\,H_2O,$$

läßt sich berechnen, wie viel Natriumhydroxyd wenigstens nötig ist, um die Zersetzung von z. B. 1 g des Salzes zu bewirken. So würde 1 g Ammoniumsulfat etwa 0,605 g NaOH erfordern; 2 bis 3 g Natriumhydroxyd in Form von starker Natronlauge sind also mehr als hinreichend. Einen allzu großen Überschuß vermeidet man, weil bei der lange fortgesetzten Destillation die alkalische Lösung sonst zu konzentriert wird, was bekanntlich Anlaß zum Stoßen der Flüssigkeit gibt, wodurch Alkali in die Vorlage gelangen könnte. Um sich gegen letzteren Übelstand zu sichern, versieht man den Zersetzungskolben mit einem Aufsatz (Tropfenfänger); an diesen schließt sich ein Kühler, welcher in die in einem Erlenmeyerkolben enthaltene Normalsäure eintaucht.

Aus der vorstehenden Gleichung ergibt sich weiter, daß 1 g Ammoniumsulfat etwa 0,258 g NH_3 liefert, und da 1 ccm n-HCl 0,01704 g NH_3 neutralisiert, so erfordert 1 g Salz etwa

15,2 ccm n-HCl, so daß 20 bis 25 ccm Normal-Säure einen genügenden Säureüberschuß bilden.

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man die abgewogene Menge Ammoniumsalz in einen Destillierkolben, oder man löst, was der besseren Probenahme wegen vorzuziehen ist, eine abgewogene größere Menge, z. B. 10 g Salz, in einem 500 ccm-Kolben auf und bringt mittels der Pipette 50 ccm (= 1 g Substanz) in den Kolben; man löst das Salz in etwa 150 ccm Wasser oder verdünnt die 50 ccm Lösung auf dieses Volum, fügt die Natronlauge hinzu, verschließt sofort mit dem Aufsatz und setzt den beschriebenen Apparat zusammen. Alsdann erhitzt man zum Kochen und regelt die Destillation so, daß weder alkalische Flüssigkeit aus dem Kolben in die Vorlage übergetrieben wird, noch Säure aus der Vorlage in den Kolben zurücksteigt. Wenn der Inhalt des Kolbens bis auf etwa die Hälfte eingekocht ist, kann man annehmen, daß alles Ammoniak ausgetrieben ist; man überzeugt sich hiervon, indem man die Mündung des Kühlrohres durch Abspritzen von Säure befreit und einen Tropfen Destillat auf rotem Lackmuspapier auffängt. Wird dieses nicht mehr gebläut, so ist die Destillation beendet, man fügt zwei Tropfen Methylorange zum Destillat und titriert mit Normal-Natronlauge zurück.

Bei Anwendung von Normal-Säure entspricht 1 ccm Säure 0,01704 g NH_3. Wurden C_s ccm Säure vorgelegt und zum Zurücktitrieren des Überschusses C_a ccm Normal-Alkali verbraucht, so waren $(C_s - C_a)$ 0,01704 g NH_3 in der der Destillation unterworfenen Menge Ammoniumsalz, und betrug diese E g, so enthält die Substanz

$$\frac{(C_s - C_a)\,1{,}704}{E}\ \%\ NH_3.$$

Ist die Säure nicht normal, entspricht vielmehr 1 ccm Säure T g NH_3, so ergibt sich der Prozentgehalt zu $\frac{(C_s - C_a)\,T}{E}\ \%\ NH_3$, unter der Voraussetzung, daß Titersäure und Titerlauge genau auf einander eingestellt sind.

Gemische von Ammoniumsalzen mit Ammoniak.

Durch direkte Titration eines abgemessenen Volums der Lösung mit Normal-Säure unter Zusatz von Methylorange erfährt man die Menge von Ammoniak plus Ammoniumcarbonat, ausgedrückt in Ammoniak (vgl. S. 164). Durch Destillation einer anderen Probe auf Zusatz von Natronlauge und durch Titration nach der vorhin beschriebenen Methode erhält man die Gesamtmenge von freiem und gebundenem Ammoniak; aus der Differenz der beiden Resultate ergibt sich die in den Ammoniumsalzen enthaltene Menge Ammoniak.

Bestimmung von Calcium, Strontium und Baryum.

Alle bis hierher beschriebenen alkalimetrischen Bestimmungen beruhen darauf, daß die zu bestimmenden Substanzen: Alkalihydroxyde, Alkalicarbonate, Ammoniak und Ammoniumcarbonat, leicht löslich sind und daß ihre Lösungen stark alkalische Reaktion zeigen, die verschwindet, beziehungsweise in die saure Reaktion umschlägt, sobald die äquivalente Menge Titersäure plus einem sehr geringen Überschuß zugesetzt worden ist. Zur Bestimmung des Ammoniaks in den Ammoniumsalzen, deren Lösungen neutral oder fast neutral reagieren (vgl. S. 37) bedarf es nur eines kleinen Umweges, der darin besteht, die Säure des Ammoniumsalzes an eine starke Base zu binden und das hierdurch frei gewordene Ammoniak überzudestillieren. Die titrimetrische Bestimmung der Alkalien in Alkalisalzen, deren Lösungen neutral reagieren, ist zwar auch auf Umwegen möglich, jedoch haben die betreffenden Methoden keinen praktischen Wert und sind daher hier nicht berücksichtigt worden. Solche Methoden leisten dagegen bei der Bestimmung der alkalischen Erden gute Dienste, wie wir weiter unten sehen werden. Bei dieser Klasse von Metallen geben nämlich nur die Oxyde, nachdem sie durch Verbindung mit Wasser in die Hydroxyde umgewandelt worden sind, Lösungen, die alkalische Reaktion zeigen, während die

Carbonate sehr schwer löslich sind und die übrigen in Wasser löslichen Salze neutral reagierende Lösungen bilden.

Handelt es sich um die Titration einer klaren Lösung von Calciumhydroxyd (für Strontium- und Baryumlösungen gilt dasselbe), die also praktisch frei von Carbonat ist (vgl. übrigens S. 132), so versetzt man ein abgemessenes Volum mit Phenolphthalein und titriert mit Normal-, oder besser mit Zehntelnormal-Salzsäure bis zur Entfärbung der roten Lösung.

Das Molekulargewicht des CaO ist 56,09, das Äquivalentgewicht also die Hälfte davon, = 28,05. Diese Menge CaO in Gramm gebraucht 1000 ccm n-HCl zur Sättigung. 100 Teile Kalkwasser enthalten bei 15° ca. 0,13 g CaO.

Nach der Proportion:

g CaO ccm n-HCl
28,05 : 1000 = 0,13 : x, woraus x = 4,64 ccm n-HCl,

würden also 100 ccm Kalkwasser etwa 4,6 ccm Normal-Salzsäure verbrauchen. Hieraus ersieht man, daß es zweckmäßiger ist, mit Zehntelnormal-Säure zu titrieren, von der man ca. 46 ccm verbrauchen würde.

Stellt man dieselbe Rechnung für Strontiumoxyd an, so ergibt sich folgendes:

Molekulargewicht des SrO = 103,63,
Äquivalentgewicht = 51,81

51,81 g SrO gebrauchen 1000 ccm n-HCl.
100 Teile Strontianlösung von 20° enthalten ca. 0,7 g SrO.
g SrO ccm n-HCl
51,81 : 1000 = 0,7 : x, woraus x = 13,5 ccm n-HCl.

Also erfordern 100 ccm Strontianlösung etwa 13,5 ccm n-HCl. In diesem Fall wäre Zehntelnormal-Säure unbequem schwach; man benutzt daher zweckmäßig 0,5 n- oder 0,4 n-HCl, von der man $\frac{13,5}{0,5} = 27$ ccm bzw. $\frac{13,5}{0,4} = 33,75$ ccm verbrauchen würde.

Für Barytwasser ergibt sich:

Molekulargewicht des BaO = 153,37,
Äquivalentgewicht = 76,68.
76,68 g BaO gebrauchen 1000 ccm n-HCl.

100 Teile Barytwasser von 20° enthalten ca. 3,12 g BaO.

g BaO ccm n-HCl
76,68 : 1000 = 3,12 : x, woraus x = 40,6 ccm n-HCl.

Da also nach der Rechnung 100 ccm Barytwasser 40,6 ccm Normal-Salzsäure verbrauchen, so ist eine schwächere Säure hier nicht am Platze.

Die vorstehenden Rechnungen sollen zeigen, welche Überlegungen bei der Wahl der zweckmäßigsten Säurestärke leiten müssen.

Praktisch carbonatfrei können, wie erwähnt, nur die klaren Lösungen der alkalischen Erden sein. Die Oxyde wie die Hydroxyde nehmen aus der Luft begierig Kohlendioxyd auf, so daß diese Verbindungen sowohl in Stücken, als in Pulver oder in Breiform immer als carbonathaltig zu betrachten sind. Sie verhalten sich also wie die Alkalien. Dieses ist für die Titration insofern wichtig, als bei Anwendung von Lackmus oder Phenolphthalein nur in der Wärme titriert werden kann; will man bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten, so muß Methylorange benutzt werden.

Übergießt man ca. 1 g Oxyd oder Hydroxyd mit etwa 100 ccm Wasser, so löst sich ein Teil Substanz auf, wie die alkalische Reaktion des zugesetzten Indicators anzeigt. Läßt man Normal-Salzsäure zufließen, so verschwindet die alkalische Reaktion auf kurze Zeit, kommt aber beim Schütteln wieder zum Vorschein. Gegen Ende der Titration muß man die Säure längere Zeit auf das noch nicht Gelöste einwirken lassen.

1 ccm n-HCl entspricht 0,02805 g CaO, 0,05181 g SrO, 0,07668 g BaO.

Daß hierbei die geringe Menge Carbonat mit als Oxyd berechnet wird, ist für viele Analysen ohne Bedeutung. Die

genaue Bestimmung von Oxyd und Carbonat in einem Gemische siehe weiter unten.

Man kommt in den meisten Fällen schneller zum Ziel, wenn man die Oxyde und Hydroxyde behandelt wie die im nachstehenden beschriebenen Carbonate.

Wollte man die Carbonate der alkalischen Erden in derselben Weise direkt titrieren, wie die vorstehend beschriebenen Oxyde, so würde man, weil in diesem Falle die Lösung der Substanz nicht durch das Wasser, sondern durch die Titersäure selbst erfolgt, in der Regel zuviel Säure zusetzen, wenn man nicht gegen Ende der Titration übermäßig langsam arbeitet. Man fügt daher zweckmäßiger ein abgemessenes überschüssiges Volum Normal-Salzsäure zu der mit Wasser übergossenen Einwage, beschleunigt die Auflösung durch Erwärmen (unter Vermeidung von Verspritzen durch das entweichende Kohlendioxyd) und titriert nach dem Abkühlen auf Zusatz von Methylorange den Säureüberschuß mit Normal-Natronlauge zurück.

Die Molekulargewichte und Äquivalentgewichte der drei Karbonate sind:

M.-G. $CaCO_3 = 100,09$, Ä.-G. $= 50,05$; M.-G. $SrCO_3 = 147,63$, Ä.-G. $= 73,81$; M.-G. $BaCO_3 = 197,37$, Ä.-G. $= 98,69$.

Demnach entspricht 1 ccm n-HCl 0,05005 g $CaCO_3$, 0,07381 g $SrCO_3$, 0,09869 g $BaCO_3$.

Bezeichnet man diese Werte allgemein mit T, wurden E g Substanz eingewogen, C_s ccm n-HCl zum Auflösen und C_a ccm Alkalilauge (n-NaOH) zum Zurücktitrieren verbraucht, so enthielt die Einwage $(C_s - C_a)$ T g des betreffenden Carbonats, und der Prozentgehalt der Substanz ist

$$\frac{(C_s - C_a)\,100\,T}{E}\ \%\ \text{Carbonat.}$$

Ist die Säure nicht normal, sind Säure und Lauge aber gleichwertig, so tritt für T die Zahl ein, welche angibt, wieviel Gramm des betreffenden Carbonats durch 1 ccm der Säure zersetzt werden.

Nach der vorstehend beschriebenen Methode wird natürlich im Carbonat etwa vorhandenes Oxyd mit als Carbonat berechnet. Im folgenden werden sie getrennt bestimmt.

Oxyd oder Hydroxyd der Erdalkalimetalle neben Carbonat.

Bei der Titration von Hydroxyd eines Alkalimetalls neben Carbonat nach der Winkler-Küsterschen Methode (S. 145) wird durch Zusatz von Baryumchlorid zur Lösung ein Gemisch hergestellt, bestehend aus in Wasser unlöslichem Baryumcarbonat und der Lösung des Alkalihydroxyds. Das Hydroxyd wird titriert, indem man nach Zusatz von Phenolphthalein so lange unter starkem Umrühren Normal-Salzsäure zufließen läßt, bis das rote Gemisch entfärbt ist. Entfärbung tritt also ein, sobald, nach Sättigung des Hydroxyds, der nächste Tropfen Säure eine geringe Menge Kohlensäure aus dem Baryumcarbonat in Freiheit setzt.

In derselben Weise titriert man Hydroxyd von Ba, Sr, Ca neben Carbonat. Beim Übergießen der Probe mit Wasser wird ein Teil Hydroxyd gelöst, der das Phenolphthalein rot färbt, und wenn man nun unter starkem Umrühren Salzsäure bis zur Entfärbung zufließen läßt, so wird nur das Hydroxyd gesättigt. Werden c ccm n-HCl auf E g Einwage verbraucht, so sind c t g CaO (bzw. SrO, BaO) in E g Substanz, wenn t einen der bezüglichen Titer (S. 169) bedeutet; der Prozentgehalt ist also $100 \frac{c\,t}{E}$ % CaO (bzw. SrO, BaO).

Bestimmt man nun in einer neuen Probe von E g nach S. 170 durch Übersättigen mit Säure und Zurücktitrieren mit Natronlauge den Gesamtgehalt an Oxyd + Carbonat und verbraucht C ccm Säure (nach Abzug des Volums Lauge), so enthalten die E g Probe (C—c) T g Carbonat, wobei T einen der bezüglichen Carbonattiter S. 170 bedeutet. Der Prozentgehalt an Carbonat ist demnach $100 \frac{(C-c)}{E}$ % $CaCO_3$ (bzw. $SrCO_3$, $BaCO_3$).

Bestimmung von Calcium, Strontium und Baryum in ihren löslichen Salzen.

Diese Bestimmung kann in zweierlei Weise geschehen, in beiden Fällen aber auf indirektem Wege, weil diese Salze alle neutral reagierende Lösungen bilden.

1. Man fällt die wässerige Lösung, z. B. von Chlorbaryum, in der Wärme mit einem geringen Überschuß einer Lösung von Natriumcarbonat, läßt einige Zeit in der Wärme stehen, bis der Carbonatniederschlag gut filtrierbar geworden ist, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus, bis das Waschwasser rotes Lackmuspapier nicht mehr bläut. Alsdann bringt man den Niederschlag samt Filter in das Glas zurück, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, löst das Baryumcarbonat in einem abgemessenen Volum Normal-Salzsäure und titriert deren Überschuß mit Normal-Natronlauge unter Zusatz von Methylorange zurück.

Aus der Gleichung:

	Na_2CO_3 +	$BaCl_2$ = $BaCO_3$ + 2 NaCl
Mol.-Gew.	106	208,29
Äq.-Gew.	53	104,15

folgt, daß 1 ccm n-HCl, welcher 0,053 g Na_2CO_3 entspricht, auch der äquivalenten Menge 0,10415 g $BaCl_2$ entspricht. Wurden also auf E g Einwage C ccm n-HCl (nach Abzug des Volums der gleichwertigen Lauge) verbraucht, so enthielt die Einwage C . 0,10415 g $BaCl_2$, und der Prozentgehalt der Substanz ist $\frac{C \,.\, 10,415}{E}$ % $BaCl_2$. (1)

Ist die Säure nicht normal, entspricht also 1 ccm Säure nicht 0,053 g Na_2CO_3, sondern a g Na_2CO_3, so ergibt die Proportion:

$$\overset{Na_2CO_3}{53} : \overset{BaCl_2}{104,15} = a : x,$$ daß

1 ccm Säure $a \frac{104,15}{53}$ g $BaCl_2$ entspricht.

Diese Zahl hat dann in der Formel (1) oben an die Stelle von 0,10415 zu treten.

Von Normal-Salzsäure entspricht ferner 1 ccm 0,07927 g $SrCl_2$ und 0,05551 g $CaCl_2$, wie sich aus den Molekulargewichten und Äquivalentgewichten dieser Verbindungen ergibt:

$$SrCl_2 \frac{158,54}{2} = 79,27; \; CaCl_2 \frac{111,01}{2} = 55,505.$$

In ähnlicher Weise können andere lösliche Salze der alkalischen Erden titriert werden. Man braucht nur in die Zersetzungsgleichung S. 172 die Formel des betreffenden Salzes einzusetzen und den Faktor aus dem Molekular- bzw. Äquivalentgewicht zu berechnen.

Aber auch unlösliche Salze der alkalischen Erden, wie z. B. die Sulfate, lassen sich in dieser Weise bestimmen, da Calcium- und Strontiumsulfat schon durch Digerieren mit einer Lösung von Alkalicarbonat, Baryumsulfat aber durch Schmelzen mit Alkalicarbonat in Carbonate umgewandelt werden.

2. Die zweite Art der Bestimmung löslicher Salze der alkalischen Erden besteht in folgendem. Man zersetzt die wässerige, neutrale Lösung mit einem abgemessenen Volum normaler Natriumcarbonatlösung (53 g Na_2CO_3 im Liter), läßt den Niederschlag in der Wärme stehen, bis er filtrierbar ist, kühlt ab, füllt in einem Meßkolben auf 500 oder 1000 ccm auf und filtriert durch ein trocknes Filter in einen trocknen Kolben. In einem abgemessenen Volum des Filtrates titriert man das noch vorhandene Natriumcarbonat mit Normalsäure und Methylorange und berechnet, wieviel Natriumcarbonat im ganzen durch die Einwage zersetzt worden ist.

Sind Natriumcarbonatlösung und Salzsäure normal, so entspricht 1 ccm der ersteren einem Kubikzentimeter Säure. Wurden C_a ccm Carbonatlösung zur Zersetzung der eingewogenen Menge Salz angewandt und c_s ccm Säure zur Titrierung des Filtrates (auf das ganze aufgefüllte Volum umgerechnet) verbraucht, so sind also $(C_a - c_s)$ ccm Sodalösung zersetzt worden. Nach Gleichung (S. 172) entspricht 1 ccm Sodalösung (= 0,053 g Na_2CO_3) 0,10415 g $BaCl_2$. Hier-

aus ergibt sich die in der Einwage E enthaltene Menge $BaCl_2$ zu $(C_a - c_s)$ 0,10415 g $BaCl_2$ und der Prozentgehalt zu

$$\frac{(C_a - c_s)\ 10,415}{E} \%\ BaCl_2 .$$

Es dürfte hier am Platze sein, daran zu erinnern, daß bei genauen maßanalytischen Arbeiten das Volum, welches ein Niederschlag in einer Flüssigkeit einnimmt, nicht immer vernachlässigt werden darf. Enthält eine im Meßkolben bis zur Marke aufgefüllte Lösung einen Bodenkörper, und entnimmt man von der klaren Lösung einen aliquoten Teil vom Gesamtvolum des Kolbens zur Titration, so berechnet man in der Regel den im aliquoten Teile der Lösung gefundenen Gehalt auf das Gesamtvolum des Meßkolbens, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, daß das im Kolben verbliebene scheinbare Volum Lösung sich zusammensetzt aus dem wirklichen Volum der Lösung und dem Volum des Bodenkörpers. Der hieraus entstehende Fehler ist natürlich um so kleiner, je größer das Gesamtvolum und je geringer der Niederschlag ist; unter gewissen Bedingungen kann er jedoch das Resultat merklich beeinflussen. Enthält z. B. ein Meßkolben von 200 ccm einen Bodenkörper von 2 ccm Volum, und bestimmt man den wirksamen Bestandteil der Lösung in 100 ccm des Filtrats zu a, so würde nach der gewöhnlichen Berechnungsweise der Gesamtgehalt 2 a betragen, während er in Wirklichkeit a + 0,98 a, also 1,98 a ist; man würde also den Gehalt um 1% zu hoch berechnen.

Das Volum V eines Niederschlages ergibt sich aus seinem absoluten Gewicht P und seinem spezifischen Gewicht δ zu $V = \frac{P}{\delta}$.

Das absolute Gewicht P kennt man mit hinreichender Annäherung aus der Analyse selbst. Das spezifische Gewicht vieler Verbindungen läßt sich aus Tabellen, z. B. Landolt-Börnsteins Tabellen, entnehmen. Ist man genötigt, es selbst zu bestimmen, so verfährt man in folgender Weise.

Man stellt eine größere Menge Niederschlag dar, wäscht

ihn gut aus, bringt eine beliebige Menge, 5 bis 10 g, davon in ein Pyknometer und füllt dieses bis zur Marke mit Wasser von Zimmertemperatur. Nachdem man das Gesamtgewicht bestimmt hat, entleert man das Pyknometer und sammelt den Niederschlag behufs Bestimmung seines Gewichtes. Darauf füllt man das Pyknometer mit Wasser von Zimmertemperatur und wägt wieder.

Bezeichnet man mit P und V das Gewicht und Volum des Niederschlages im Pyknometer, so setzt sich das Gesamtgewicht zusammen aus den Einzelgewichten:

$$\text{Pyknometer} + \text{Wasser} + P - V,$$

wovon „Wasser" das Gewicht des Wassers bedeutet, welches dem Gesamtinhalte des Pyknometers entspricht, das also bei der zweiten Wägung bestimmt wurde; V ist das Gewicht des vom Niederschlage verdrängten Wassers.

Zieht man von dieser Summe das bei der zweiten Wägung gefundene Gewicht, Pyknometer + Wasser, ab, so ist die Differenz

$$D = P - V.$$

Setzt man für V seinen Wert $\frac{P}{\delta}$ ein, so erhält man

$$D = P - \frac{P}{\delta},$$

und hieraus das gesuchte spezifische Gewicht des Niederschlages:

$$\delta = \frac{P}{P - D}.$$

Das spezifische Gewicht braucht zur Berechnung des Volums eines Niederschlages nur annähernd genau bekannt zu sein, und überhaupt hat die Berücksichtigung dieses Volums, wie schon mehrfach erwähnt, nur bei ganz genauen Bestimmungen einen Zweck. Wer aber Bürettenablesungen bis auf 0,01 ccm angibt, darf die genannte Fehlerquelle nicht vernachlässigen.

Die Bestimmung von Magnesiumoxyd und Magnesiumcarbonat kann wie die der Erdalkalien und ihrer Carbonate ausgeführt werden (S. 171). Was die Bestimmung der löslichen Magnesiumsalze nach den S. 172 beschriebenen Methoden anlangt, so ist zu beachten, daß Magnesiumcarbonat eine bedeutende Löslichkeit besitzt[1]), und daß selbst Magnesiumhydroxyd, welches entsteht, wenn man das Natriumcarbonat durch Natronlauge ersetzt, noch merklich löslich ist.

Alkalimetrische Methoden sind auch vorgeschlagen worden zur Bestimmung von Oxyden der Schwermetalle (ZnO u. a.); diese Methoden haben indes keinen praktischen Wert.

Acidimetrische Bestimmungen[2]).

Während die alkalimetrischen Bestimmungen den Zweck haben, den Gehalt einer Flüssigkeit oder einer festen Substanz an einer Base zu ermitteln und sich hierzu einer Säure von bekanntem Wirkungswerte bedienen, bezwecken die acidimetrischen Methoden die Bestimmung von Säuren mittels alkalischer Titerflüssigkeiten. In den Bereich dieser Methoden fallen aber nicht allein die Substanzen, deren Lösungen sauer reagieren; sondern, ähnlich wie auf alkalimetrischem Wege Basen in neutral reagierenden Lösungen und selbst in unlöslichen Körpern auf Umwegen bestimmbar sind, so können auch Säuren, die mit Basen zu neutral

---

1) Von dem durch Umwandlung des basischen Carbonats in der Wärme gebildeten $MgCO_3 + 3\,H_2O$ lösen sich bei 12° 0,097 g in 100 ccm Wasser (Landolt-Börnsteins Tabellen, 3. Aufl., S. 549 (1905)).

2) Während der Drucklegung erschien in The Journ. of the Society of Chemical Industry, January 16, 1911, eine Arbeit von H. J. S. Sand und D. J. Law, betitelt: The employment of the electrometric method for the estimation of the acidity of tan liquors; die Autoren zeigen darin, wie der Säuregehalt in den dunkel gefärbten Gerbebrühen, in denen Indicatorumschläge schlecht zu unterscheiden sind, durch Potentialmessung bestimmt werden kann.



reagierenden oder unlöslichen Salzen verbunden sind, auf Umwegen acidimetrisch bestimmt werden, wie sich aus einzelnen Fällen ergeben wird. Wir haben gesehen, daß die meisten alkalimetrischen Operationen sich mit Hilfe einer auf chemisch reine Soda eingestellten Säure ausführen lassen, und daß, wo eine alkalische Titerflüssigkeit erforderlich war, deren Wirkungswert wieder mit Hilfe der Titersäure festgestellt wurde. Warum eine Lösung von chemisch reiner Soda sich schlecht als Titerflüssigkeit eignet, wurde S. 131 erörtert.

Man ist daher bei der Natronlauge geblieben; ihre Darstellung wurde S. 133 ff. angegeben. Daneben wird noch für gewisse Zwecke Barytwasser benutzt (s. weiter unten), während Ammoniak wegen seiner Flüchtigkeit, die sich schon bei halbnormalen und sogar noch schwächeren Lösungen bemerkbar macht, fast ganz verlassen worden ist.

Bei allen titrimetrischen Bestimmungen ist, wie schon mehrfach erwähnt, vor der Titration eine kleine Überlegung nötig bezüglich der Größe der Einwage, weil es unbequem ist, mehr als eine Bürettenfüllung Titerlösung zu verbrauchen. Dies ist bei festen Substanzen, die gewogen werden, einfacher als bei Lösungen, da bei diesen der große Unterschied in der Konzentration in Frage kommt. Weil man nun Flüssigkeiten bequemer abmißt als wägt, das Resultat aber meist in Gewichtsprozent angeben muß, so hat man in den meisten Fällen zuerst das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit zu bestimmen; dies geschieht gewöhnlich mittels des Aräometers. Das Gesagte bezieht sich im besonderen auf die Titration der Säuren, weil wir es hier fast immer mit Flüssigkeiten zu tun haben.

Es ist daher immer eine Rechnung nach folgendem Beispiele auszuführen, und da man nun einmal vorher rechnen muß, so kann man auch die Rechnung gleich so einrichten, daß man nachher bei der Titration sofort Gewichtsprozent Säure an der Bürette ablesen kann.

Gesetzt, es handle sich um die Titration einer Salzsäure mittels Normal-Natronlauge; das spezifische Gewicht δ

der Säure wurde z. B. gleich 1,19 gefunden. Wie muß diese Säure verdünnt werden, damit beim Titrieren von 50 ccm der verdünnten Säure sofort Prozent HCl an der Bürette abgelesen werden können?

Nehmen wir an, wir haben die gewünschte Verdünnung hergestellt, und 50 ccm dieser verdünnten Säure haben C ccm n-NaOH verbraucht. Aus der Gleichung:

	NaOH +	HCl = NaCl + H_2O
Mol.-Gew.	40,01	36,47
Äq.-Gew.	40,01	36,47

ergibt sich, daß 1 ccm n-NaOH 0,03647 g HCl entspricht. Die verbrauchten C ccm n-NaOH entsprechen somit 0,03647 C g HCl. Wenn die 50 ccm verdünnte Säure, die titriert wurden, E g konzentrierte Salzsäure enthalten, dann ergibt sich der Prozentgehalt der konzentrierten Säure aus der Proportion:

$$E : 0{,}03647\,C = 100 : x, \text{ woraus } x = \frac{3{,}647\,C}{E}\ \%\ \text{HCl}.$$

Machen wir also E = 3,647 g konzentrierte Säure, so ist der Prozentgehalt x gleich C, was wir haben wollen. Um nun mehrere Kontrolltitrationen ausführen zu können, stellen wir ein größeres Volum, z. B. 500 ccm, der verdünnten Säure her; diese müssen also $10 \times 3{,}647 = 36{,}47$ g konzentrierte Salzsäure enthalten. Da wir aber nicht wägen, sondern messen wollen, so müssen wir letztere Zahl durch das spezifische Gewicht der konzentrierten Säure dividieren; wir müssen also $\frac{36{,}47}{1{,}19} = 30{,}64$ ccm konzentrierte Salzsäure auf 500 ccm verdünnen. Titriert man 50 ccm dieser verdünnten Säure mit Normal-Natronlauge, so bedeutet die Zahl C der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge: 100 g ursprüngliche, konzentrierte Salzsäure enthalten C g HCl.

Die gestellten Versuchsbedingungen: 50 ccm Maximalverbrauch an Normal-Natronlauge, und 1 ccm derselben gleich 1% HCl in der ursprünglichen Salzsäure, schließen

die weitere Bedingung ein: die ursprüngliche Säure darf überhaupt nicht mehr als 50% HCl enthalten. Diese Bedingung ist bei den gebräuchlichen Salzsäuren erfüllt, denn, wie die Tabelle im Anhang zeigt, kommt Salzsäure über 40% HCl-gehalt kaum vor.

Salpetersäure und Schwefelsäure dagegen können bis 100% HNO_3 bzw. H_2SO_4 enthalten. Wenn daher eine Salpetersäure ein höheres spezifisches Gewicht hat als 1,31 (entsprechend 49,07% HNO_3, Tabelle im Anhang), oder eine Schwefelsäure ein höheres spezifisches Gewicht hat als 1,395 (entsprechend 49,59% H_2SO_4, Tabelle im Anhang), so verdünnt man 63,02 g (das Äquivalentgewicht) der Salpetersäure, oder $\frac{63,02}{\delta}$ ccm der Säure (deren spezifisches Gewicht gleich δ gefunden wurde) auf 1000 ccm und titriert je 50 ccm der so verdünnten Säure, wobei aber jetzt 1 ccm n-NaOH 2% HNO_3 entspricht. Von der Schwefelsäure verdünnt man 49,05 g oder, wenn ihr spezifisches Gewicht δ ist, $\frac{49,05}{\delta}$ ccm auf 1000 ccm; man titriert 50 ccm dieser verdünnten Säure, und jeder Kubikzentimeter n-NaOH bedeutet 2% H_2SO_4.

Die Zahlen 63,02 und 49,05 ergeben sich aus den Reaktionsgleichungen:

	$NaOH$	+ HNO_3	$= NaNO_3 + H_2O$
Mol.-Gew.	40,01	63,02	
Äq.-Gew.	40,01	63,02	

	$2\,NaOH$	+ H_2SO_4	$= Na_2SO_4 + 2\,H_2O$
Mol.-Gew.	40,01	98,09	
Äq.-Gew.	40,01	49,05	

Bestimmung der Salzsäure.

Man mißt, wenn das spezifische Gewicht der Säure δ ist, $\frac{36,47}{\delta}$ ccm ab (S. 178), verdünnt im Meßkolben auf 500 ccm, mißt mit der Pipette 50 ccm in ein Becherglas oder

einen Erlenmeyerkolben ab, versetzt mit einigen Tropfen blauer Lackmustinktur oder mit zwei Tropfen Methylorange, und titriert mit Normal-Natronlauge bis zum Umschlag in blau, bzw. braun (S. 44). Jeder Kubikzentimeter entspricht 1% HCl (S. 178).

Ist die Lauge stark carbonathaltig, so erhitzt man, bei Anwendung von Lackmus, nach dem Umschlag in violett, zum Kochen; hierbei geht von der nun äußerst verdünnten Salzsäure nichts verloren, und man erhält beim Weitertitrieren einen scharfen Umschlag in blau. Bei Anwendung von Methylorange stört ein Carbonatgehalt, wie mehrfach erwähnt, nicht.

Ist die Natronlauge nicht genau normal, wurde sie beim Einstellen mit Normal-Salzsäure z. B. 0,9 n gefunden, so verbraucht man mehr davon, und das Resultat ist mit 0,9 zu multiplizieren. Von einer stärkeren Lauge, z. B. 1,01 n, würde man weniger verbrauchen, und das Resultat wäre mit 1,01 zu multiplizieren (S. 108).

Aus der Reaktionsgleichung (S. 178) folgt: 1 ccm n-NaOH = 0,03647 g HCl.

Bestimmung der Bromwasserstoffsäure.

Nach der Gleichung:

$$NaOH + HBr = NaBr + H_2O$$

	NaOH	HBr
Mol.-Gew.	40,01	80,93
Äq.-Gew.	40,01	80,93

muß man $\frac{80,93}{\delta}$ ccm auf 500 ccm verdünnen, wenn das spezifische Gewicht δ kleiner ist als 1,515 ($\delta = 1,515$ entspricht 50% HBr); bei $\delta > 1,515$ verdünnt man $\frac{80,93}{\delta}$ ccm der Säure auf 1000 ccm. Titriert man in beiden Fällen 50 ccm der verdünnten Säure, so entspricht 1 ccm n-Natronlauge im ersten Falle 1%, im zweiten Falle 2% HBr (S. 179). Im übrigen verfährt man wie vorhin bei der Titration der Salzsäure.

Aus der obigen Reaktionsgleichung folgt: 1 ccm n-NaOH = 0,08093 g HBr.

Bestimmung der Jodwasserstoffsäure.

Nach der Gleichung:

	NaOH +	HJ = NaJ + H_2O
Mol.-Gew.	40,01	127,93
Äq.-Gew.	40,01	127,93

verdünnt man $\frac{127,93}{\delta}$ ccm auf 500 ccm, wenn $\delta < 1,65$, auf 1000 ccm, wenn $\delta > 1,65$, weil $\delta = 1,65$ einem Gehalt von 50% HJ entspricht. Alles übrige wie bei Bromwasserstoff- und bei Salzsäure.

Aus der obigen Reaktionsgleichung folgt: 1 ccm n-NaOH = 0,12793 g HJ.

Salpetersäure.

Die Gleichung:

	NaOH +	$HNO_3 = NaNO_3 + H_2O$
Mol.-Gew.	40,01	63,02
Äq.-Gew.	40,01	63,02

zeigt, daß man, um direkt Prozent an der Bürette abzulesen, $\frac{63,02}{\delta}$ ccm Säure auf 500 ccm verdünnen und 50 ccm der verdünnten Säure mit Normal-Natronlauge titrieren muß. Um nicht mehr als 50 ccm Lauge zu verbrauchen, verdünnt man, anstatt auf 500 ccm, auf 1000 ccm, wenn $\delta > 1,31$ (S. 179); unter diesen Umständen entspricht 1 ccm n-NaOH 2% HNO_3.

Titriert man auf Zusatz von Lackmus, so muß bei carbonathaltiger Natronlauge zuletzt erhitzt werden (S. 180). Wendet man Methylorange an, wobei in der Kälte titriert werden muß (S. 43), so wirkt das in der konzentrierten Salpetersäure fast nie fehlende Stickstofftetroxyd zerstörend auf die Farbe des Indicators ein, wovon man sich leicht in folgender Weise überzeugen kann. Hat man in einer Sal-

petersäure durch Versetzen mit Stärkelösung und Jodkalium die Gegenwart von Stickstofftetroxyd konstatiert, so gießt man in zwei Reagierzylinder je 2 bis 3 ccm der Säure, verdünnt und fügt zu der einen Probe zwei Tropfen Methylorange; die rote Färbung verschwindet schnell oder langsam je nach dem Gehalt an Tetroxyd. Fügt man zu der anderen Probe einige Krystalle von Harnstoff und danach Methylorange, so bleibt die rote Färbung bestehen, weil Harnstoff und Stickstofftetroxyd sich gegenseitig unter Bildung von Kohlendioxyd, Stickstoff und Wasser zersetzen.

Bevor man eine Salpetersäure titriert, prüft man, wie vorhin angegeben, ob sie Methylorange entfärbt. Wird die Färbung nicht allzu schnell zerstört, so kann man in der gewöhnlichen Weise titrieren, indem man die verdünnte Säure mit zwei Tropfen Methylorange versetzt, die Lauge zufließen läßt, jedoch, der Sicherheit halber, vor der vollständigen Sättigung noch einen Tropfen des Indicators zusetzt und dann erst zu Ende titriert. Man kann aber auch einen Überschuß von Lauge hinzufügen, dann erst mit Methylorange versetzen und den Überschuß der n-Lauge mit n-HCl zurücktitrieren.

Der Verbrauch an Natronlauge entspricht also der Summe von Salpetersäure und Stickstofftetroxyd. Der Gehalt der Säure an letzterer Verbindung kann mit Permanganat (s. Inhaltsverzeichnis) bestimmt und von der vorhin gefundenen Summe abgezogen werden.

Aus der obigen Reaktionsgleichung folgt:

1 ccm n-NaOH entspricht 0,06302 g HNO_3.

Schwefelsäure.

Aus der Gleichung:

$$2\,NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

	$2\,NaOH$	H_2SO_4
Mol.-Gew.	40,01	98,09
Äq.-Gew.	40,01	49,05

und dem S. 179 Gesagten folgt, daß man $\frac{49,05}{\delta}$ ccm der

Säure auf 500 ccm zu verdünnen hat, wenn ihr spezifisches Gewicht kleiner ist als 1,395, oder auf 1000 ccm, wenn das spezifische Gewicht gleich dieser Zahl oder größer ist. Alsdann zeigt jeder Kubikzentimeter Normal-Natronlauge 1% bzw. 2% H_2SO_4 an.

Bei sehr konzentrierter Schwefelsäure ist das Abmessen wegen des langsamen Nachlaufs in der Pipette ungenau (S. 75). Man wägt daher besser in einem verschließbaren Wägegläschen ab, wobei es allerdings schwierig ist, genau die Menge 4,905 g in das Gläschen zu bringen. Wägt man etwas weniger als $\frac{4,905}{2}$ = ca. 2,45 g ab, so kommt man mit einer Bürettenfüllung n-NaOH aus. Die Säure verdünnt man mit 50 bis 100 ccm Wasser, kühlt ab und titriert auf Zusatz von Methylorange. Beträgt die Einwage E_g, der Verbrauch von n-NaOH C ccm, so erhält man, da 1 ccm n-NaOH = 0,04905 g H_2SO_4, den Prozentgehalt aus der Proportion:

$$E : 0{,}04905\,C = 100 : x, \text{ woraus } x = \frac{4{,}905\,C}{E}\,\%\ H_2SO_4.$$

Bei der Bestimmung der rauchenden Schwefelsäure sind hauptsächlich Vorsichtsmaßregeln beim Abwägen und Verdünnen zu beobachten; diese sind in den „Ausgewählten Methoden“ II von A. Classen ausführlich beschrieben.

Die Schwefelsäure bildet als zweibasische Säure mit einwertigen Metallen zwei Reihen von Salzen, von denen die normalen in ihren Lösungen neutrale Reaktion zeigen, wie Na_2SO_4, während die sauren, wie $NaHSO_4$ stark sauer reagierende Lösungen bilden. Im Sinne der Ionentheorie sagen wir, die Schwefelsäure bildet zwei verschiedene Anionen, das Sulfation SO_4'' und das Hydrosulfation HSO_4'. Die Salze, welche das letztere mit einwertigen Kationen bildet, sind die vorhin genannten sauren Sulfate, und die saure Reaktion ihrer Lösungen beruht darauf, daß die elektrolytische Dissoziation des Natriumhydrosulfats nicht stehen bleibt bei der durch das Schema:

$$NaHSO_4 \rightleftarrows Na^{\cdot} + HSO_4'$$

dargestellten Spaltung, sondern daß das Hydrosulfation weiter dissoziiert wird nach dem Schema:

$$HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4''.$$

Die Lösung des Natriumhydrosulfats enthält also Wasserstoffionen und reagiert deshalb sauer.

Diese Acidität läßt sich mit Normal-Natronlauge und Methylorange genau so bestimmen wie die der freien Schwefelsäure, so daß nach der Gleichung:

	$NaOH$	+ $NaHSO_4 = Na_2SO_4 + H_2O$
Mol.-Gew.	40,01	120,08
Äq.-Gew.	—	—

1 ccm n-NaOH 0,12008 g $NaHSO_4$ entspricht.

Für Kaliumhydrosulfat (Mol.- und Äq.-Gew. = 136,18) gilt: 1 ccm n-NaOH entspricht 0,13618 g $KHSO_4$.

Bestimmung freier Schwefelsäure in Sulfaten der Schwermetalle.

Während die Sulfate der Alkalimetalle, und auch die der Erdalkalimetalle soweit sie löslich sind, neutral reagierende Lösungen bilden, reagieren die Lösungen der Sulfate der Schwermetalle sauer, z. B. auf blaues Lackmuspapier. Diese saure Reaktion rührt von der hydrolytischen Spaltung her, welche die genannten Sulfate als Verbindungen von schwachen Kationen mit starken Anionen in Lösung erleiden (vgl. S. 24) z. B.:

$$Cu^{\cdot\cdot} + SO_4'' + 2\,(H^{\cdot} + OH') \rightleftarrows Cu(OH)_2 + 2\,H^{\cdot} + SO_4''.$$

Das Schema besagt: in der Lösung des Kupfersulfats sind infolge der elektrolytischen Dissoziation die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' enthalten; da aber das Kupferion die schwach dissoziierte Verbindung $Cu(OH)_2$ bilden kann und die wenigen, aus der Dissoziation des Wassers herrührenden OH'-ionen hierzu genügen, so enthält die Lösung auch

undissoziiertes $Cu(OH)_2$; infolgedessen läßt sich die Anwesenheit von Wasserstoffionen durch das Lackmuspapier nachweisen.

Es ist aber nicht Sache der Acidimetrie, diese aus der Hydrolyse herrührende Acidität zu bestimmen[1]), sie hat vielmehr nur die Aufgabe, die durch elektrolytische Dissoziation der „freien" Säuren bedingte Acidität zu messen. Die Farbe der meisten Indicatoren wird jedoch sowohl durch die freien Säuren als durch die Lösung der reinen Sulfate verändert. In vielen Fällen ist es nun wichtig, die Menge freier Schwefelsäure in der Lösung des Sulfates eines Schwermetalls zu bestimmen, und hierzu sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden.

Man hatte erwartet, es würde sich unter den neueren Indicatoren einer finden, der nur auf freie Säure reagierte, und glaubte anfangs einen solchen Indicator in dem Kongorot gefunden zu haben. Allein dieser Indicator versagt bei geringen Mengen Säure (s. S. 55). Dennoch sind verschiedene Methoden auf die Anwendung von Kongorot gegründet worden[2]); man titriert mit Normal-Natronlauge und ermittelt das Ende der Reaktion durch Tüpfeln auf Kongopapier, dessen rote Farbe zuletzt nicht mehr in blau umgewandelt wird. Was die Erkennung der Endreaktion noch erschwert, ist der Umstand, daß z. B. in Kupferlösung schon ein Niederschlag von Kupferhydroxyd infolge der S. 184 erwähnten Hydrolyse auftritt, ehe noch alle freie Säure durch die Lauge gesättigt ist.

W. E. Sims[3]) vermeidet den letztgenannten Übelstand dadurch, daß er, anstatt mit Natronlauge, mit einer $^1/_2$n-$NaHCO_3$-Lösung titriert; dieses Reagens bringt, in ganz geringer Menge zu einer reinen Kupfersulfatlösung gesetzt, keinen Niederschlag hervor. Man kann also in einer freie

---

1) Über die Messung solcher Wasserstoffion-Konzentrationen siehe die S. 39 angegebene Literatur.

2) A. Wogrinz und J. Kittel, Chem.-Ztg. 30, 1300 (1906); B. Neumann, 31, 843 (1907).

3) Chem. News 95, 253 (1907).

Schwefelsäure enthaltenden Kupfersulfatlösung die freie Säure mit Natriumhydrocarbonat sättigen und selbst einige Tropfen im Überschuß hinzufügen, ohne daß die Lösung sich trübt.

Die Erkennung des Punktes, bei dem alle freie Säure gesättigt ist, beruht auf folgendem Verhalten einer Kupfersulfatlösung gegen Methylorange.

Versetzt man etwa 5 ccm konzentrierte Kupfersulfatlösung, nach dem Verdünnen mit dem 2 bis 3fachen Volum Wasser, im Reagierzylinder mit einem Tropfen Methylorange, so entsteht an der Oberfläche der Lösung eine braune Schicht, und beim Umschütteln zeigt die ganze Flüssigkeit eine blassere Blaufärbung als ursprünglich. Fügt man noch einen Tropfen Methylorange hinzu, so verschwindet der blaue Ton gänzlich, und die Lösung erscheint gelblichgrün gefärbt (A). Ein weiterer Tropfen Methylorange würde die Lösung dunkler färben, was aber zu vermeiden ist, wenn man die nächste Reaktion deutlich hervorbringen will. Fügt man nämlich zu der gelblichgrünen Flüssigkeit mittels des Glasstabes Spuren einer ganz verdünnten Schwefelsäure hinzu, so nimmt die Färbung allmählich ab, und nach mehrmals wiederholtem Zusatz der Säure erscheint die Flüssigkeit praktisch farblos (B). Die nächste Spur Säure färbt alsdann rosa, und noch mehr Säure rein rot (C).

Wenn man zu der farblosen Lösung (B) spurenweise (mittels des Glasstabes) eine Lösung von Natriumhydrocarbonat fügt, so färbt sie sich zunächst rein grün (D), und nach einem gewissen Zusatz erscheint wieder die gelblichgrüne Färbung (A).

Diese Farbenübergänge können nun in folgender Weise zur Bestimmung größerer und ganz geringer Mengen von freier Säure neben dem Kupfersulfat verwertet werden.

Setzt man zu einer Kupfersulfatlösung einige Tropfen Methylorange und die Lösung färbt sich rot, so enthält sie mehr als Spuren freier Säure (vgl. C). Durch Titrieren mit Natriumhydrocarbonatlösung, deren Wirkungswert gegenüber Schwefelsäure man festgestellt hat, sättigt man die

größte Menge Säure bis zu dem Punkte, wo die Lösung farblos wird (B). Alsdann enthält die Lösung aber noch die geringe Menge Säure, die wir vorhin mit dem Glasstabe hinzugefügt haben, um den Umschlag von gelblichgrün (A) in farblos (B) hervorzubringen. Für diese Menge Säure wird, wie wir gleich sehen werden, eine konstante Korrektion angebracht (E).

Enthält eine Kupfersulfatlösung nur so wenig freie Säure, daß sie beim Zusatz von Methylorange gerade farblos wird, so weiß man ohne weiteres, daß die Säuremenge der konstanten Korrektion entspricht.

Eine Kupfersulfatlösung kann aber auch noch weniger Säure als die letztgenannte Menge enthalten. In diesem Falle wird sie sich auf Zusatz von Methylorange grün färben, und wenn man alsdann aus der Bürette Schwefelsäure von bekanntem Gehalte zusetzt, bis Farblosigkeit eintritt, so weiß man, daß die ursprünglich vorhandene Menge Säure plus der zugefügten bekannten Menge gleich ist der durch die bekannte Korrektion ausgedrückten Menge Schwefelsäure (E). Die Differenz zwischen der konstanten Korrektion (E) und der zugefügten Menge Säure gibt also die gesuchte geringe Menge Schwefelsäure.

Was man nun zur Ausführung der Bestimmung wissen muß, ist die Größe der Korrektion (E), sowie annähernd die Konzentrationsverhältnisse, um die Farbenübergänge am schärfsten beobachten zu können. Diese hat Sims in folgender Weise festgestellt.

100 ccm einer 3prozentigen Lösung von reinem krystallisiertem Kupfersulfat geben mit 4 Tropfen Methylorangelösung (S. 43) die gelblichgrüne Lösung (A). Diese Lösung wird auf Zusatz von 0,1 ccm $^1/_2$ n-H_2SO_4 farblos (B). Diese Menge Säure stellt also die konstante Korrektion E dar.

Zur Ausführung einer Bestimmung von freier Schwefelsäure in einer Lösung von Kupfersulfat verfährt man wie folgt.

3 g krystallisiertes Kupfersulfat oder eine Menge einer zu untersuchenden Lösung, die ungefähr dieses Gewicht

Kupfersulfat enthält, wird in einem Kolben in 100 ccm Wasser gelöst, bzw. auf dieses Volum verdünnt und mit 4 Tropfen Methylorange versetzt.

Wird die Lösung rosa oder rot gefärbt, so titriert man mit $^1/_2$ n-$NaHCO_3$ bis auf farblos. (1000 ccm $^1/_2$ n-$NaHCO_3$ enthalten $\frac{84,01}{2} = 42,005$ g $NaHCO_3$; nach der Gleichung:

$$\begin{array}{lccl} & 2\,NaHCO_3 + & H_2SO_4 & = Na_2SO_4 + 2\,H_2O + 2\,CO_2 \\ \text{Mol.-Gew.} & 84,01 & 98,09 & \end{array}$$

entsprechen 42,005 g $NaHCO_3$ $\frac{98,09}{4} = 24,52$ g H_2SO_4,

oder 1 ccm $^1/_2$ n-$NaHCO_3$ = 0,02452 g H_2SO_4.) Die verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_2$ n-$NaHCO_3$ mit 0,0245 multipliziert, plus der Korrektion E = 0,1 ccm $^1/_2$ n-H_2SO_4 = 0,00245 g H_2SO_4 ergibt also die Menge H_2SO_4 in der angewandten Probe.

Wird die Kupfersulfatlösung auf Zusatz von Methylorange jedoch grün gefärbt, so weiß man nach dem, was S. 186 u. 187 gesagt wurde, daß die Menge der freien Säure kleiner ist als E = 0,1 ccm $^1/_2$ n-H_2SO_4. In diesem Falle bringt man die Säuremenge durch Titrieren mit $^1/_2$ n-H_2SO_4 genau auf 0,1 ccm, d. h. man titriert bis auf farblos und zieht die verbrauchte Menge Säure (die also kleiner ist als 0,1 ccm) von 0,1 ccm ab. Die Differenz mit 0,02452 multipliziert gibt das Gewicht H_2SO_4 in Gramm an.

Die beschriebene Methode ist auch anwendbar neben großen Mengen von Nickel-, Eisen- und Zinksulfat.

Bestimmung der Schwefelsäure in löslichen Sulfaten.

Es ist bekannt, daß die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten die Beobachtung einer Reihe von Vorsichtsmaßregeln erfordert und daher zeitraubend ist. Eine Anzahl maßanalytische Methoden, die für den genannten Zweck vorgeschlagen wurden, sind ebenfalls umständliche sie beruhen fast alle auf der Ausfällung der Schwefelsäure

durch ein Baryum- oder Bleisalz, dessen zugesetzte Menge bekannt ist, und dessen Überschuß, nach Abscheidung des Baryum- bzw. Bleisulfats, zurücktitriert wird, was aber wieder nur auf Umwegen möglich ist.

Im Jahre 1896 hatte W. Vaubel[1]) vorgeschlagen, die Schwerlöslichkeit des Benzidinsulfats zur Grundlage einer Titriermethode für die Bestimmung der Schwefelsäure bzw. der Sulfate zu machen. Wolf Müller[2]) hat zuerst eine solche Methode ausgearbeitet, und seitdem haben sich viele andere Autoren mit der Vervollkommnung der Benzidinmethode befaßt.

Das Benzidin $H_2N \cdot C_6H_4—C_6H_4 \cdot NH_2$ ist isomer mit dem Hydrazobenzol, einem Reduktionsprodukt des Nitrobenzols, und verbindet sich als Base mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure u. a. zu Salzen, von denen das Benzidinsulfat $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ in Wasser fast unlöslich ist. Das salzsaure Benzidin oder Benzidinchlorhydrat $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ löst sich leicht in Wasser; die reine Base ist in 2500 Teilen kaltem, in 105 Teilen kochendem Wasser löslich.

Der Basencharakter der Substanz ist sehr schwach; ihre Verbindungen mit starken Säuren sind daher in Lösung weitgehend hydrolysiert, so daß die gesamte Säure fast wie im freien Zustande zugegen ist und sich durch Natronlauge unter Anwendung geeigneter Indicatoren titrieren läßt, wie wenn keine Base zugegen wäre[3]). Dies gilt namentlich von dem leicht löslichen Benzidinchlorhydrat. Aber auch in dem schwer löslichen Benzidinsulfat läßt sich die Schwefelsäure durch Natronlauge titrieren; denn da das Sulfat immerhin eine gewisse Löslichkeit besitzt, so ist eine dieser Löslichkeit entsprechende Menge gelöst, und dieser Anteil ist ebenfalls

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 35, 163 (1896).

2) Ber. d. deutschen chem. Ges. 35 II, 1587 (1902).

3) Ähnlich kann man, wie wir in der Alkalimetrie gesehen haben, in Verbindungen starker Basen mit schwachen Säuren die Base titrieren, ohne Rücksicht auf die schwache Säure zu nehmen, z. B. im Natriumcarbonat.

stark hydrolytisch gespalten. Nachdem beim Titrieren die Natronlauge auf die gelöste Menge Benzidinsulfat eingewirkt hat, wie vorhin für Benzidinchlorhydrat beschrieben, gehen weitere Mengen des Sulfats in Lösung, bis das Verschwinden der sauren Reaktion, d. h. das Auftreten der roten Färbung des Phenolphthaleins das Ende der Umsetzung anzeigt. Danach ist scheinbar in dem Gemisch von Lösung und Niederschlag keine Veränderung vorgegangen — abgesehen von der Rotfärbung; allein der Niederschlag besteht jetzt aus der freien Base, die, wie oben erwähnt, selbst schwer löslich ist. Erhitzt man indes zum Kochen, so bildet sich eine klare rote Lösung.

Auf die genannten Eigenschaften des Chlorhydrats und des Sulfats lassen sich nun zwei Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure in anderen löslichen Sulfaten gründen. Man kann in einer Lösung von Benzidinchlorhydrat (die auch freie Salzsäure enthalten darf) die Gesamtmenge der Salzsäure, freie und an Benzidin gebundene, mit Normal-Natronlauge titrieren, alsdann ein gemessenes Volum Benzidinchlorhydratlösung zu der Lösung des zu bestimmenden Sulfats, z. B. K_2SO_4, hinzufügen, wobei sämtliche Schwefelsäure an Benzidin gebunden ausfällt, während die der ausgefallenen Benzidinmenge äquivalente Menge Salzsäure sich mit dem Kalium des K_2SO_4 zu neutralem KCl verbindet, und dann schließlich die im zugesetzten Überschuß des Benzidinchlorhydrats noch enthaltene Salzsäure, freie und gebundene, wieder mit Natronlauge zurücktitrieren. Die Umsetzung erfolgt nach dem Schema:

$$K_2SO_4 + C_{12}H_8(NH_2)_2 \,.\, 2HCl = 2KCl + C_{12}H_8(NH_2)_2 . H_2SO_4.$$

Angenommen, 50 ccm einer Lösung von Benzidinchlorhydrat verbrauchen C ccm n-NaOH. Man setzt 50 ccm dieser Lösung zur neutralen Lösung eines Sulfats, filtriert den Benzidinsulfatniederschlag ab, titriert einen aliquoten Teil des Filtrates wieder mit n-NaOH, berechnet aufs ganze Filtrat und findet, daß die 50 ccm angewandtes Benzidinchlorhydrat jetzt nur noch c ccm n-NaOH verbraucht haben;

dann entsprechen (C — c) ccm Natronlauge derjenigen Menge Salzsäure, die bei der nach obiger Gleichung erfolgten Fällung durch Schwefelsäure ersetzt worden waren. Entspricht nun 1 ccm Natronlauge T g H_2SO_4, so enthielt die angewandte Menge Natriumsulfat (C — c) T g H_2SO_4.

Die vorhin skizzierte Methode, die weiter unten ausführlich beschrieben wird, ist diejenige von W. Müller.

An der Müllerschen Methode hatte F. Raschig[1]) vor allem auszusetzen, daß die Fällung durch Benzidinchlorhydrat nur in der neutralen Lösung eines Sulfates vollzogen werden kann, nicht wegen der Fällung an sich, die auch in saurer Lösung vollständig ist, sondern weil die Bestimmung auf der ursprünglichen und der nach der Fällung verminderten Acidität der Benzidinlösung beruht, sonstige Säure in der Lösung also nicht vorhanden sein darf. Die Lösung des Sulfats muß daher, wenn sie sauer ist, mit Natronlauge, wenn sie alkalisch ist, mit Salzsäure vor der Fällung neutralisiert werden.

Diese Operation vermeidet Raschig dadurch, daß er die saure oder neutrale Lösung des Sulfats mit einer Lösung von Benzidinchlorhydrat, in geringem Überschuß zugesetzt, fällt, den abfiltrierten Niederschlag von Benzidinsulfat mit möglichst wenig Wasser auswäscht und nach dem Aufschlämmen in Wasser direkt mit Natronlauge titriert.

Es folgt nun die Beschreibung der Ausführung beider Methoden. 1. Nach Müller und K. Dürkes[2]). — Man löst 25 g reines Benzidinchlorhydrat unter Zusatz von 30 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,05) in Wasser auf und verdünnt bis auf 1 Liter. Viel konzentrierter darf die Lösung nicht sein, weil sich bei gewöhnlicher Temperatur höchstens 30 g Salz im Liter lösen und beim Sinken der Temperatur ein Teil auskrystallisieren könnte.

Eine zu dieser Lösung passende Natronlauge ist etwa $^1/_4$ normal. Die genaue Normalität wird natürlich mit

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1903, 617, 818; 1906, 331.
2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 42, 477 (1903).

Normal-Salzsäure festgestellt. Müller fand, daß die schwach gelbe Benzidinlösung ihren Säuretiter in zwei Monaten nicht änderte.

Zur Bestimmung kleinerer Schwefelsäuremengen empfiehlt der Autor eine Lösung mit ca. 7 g Benzidinchlorhydrat im Liter, deren Titer gegen eine etwa $^1/_{20}$ normale Natronlauge eingestellt wird.

Handelt es sich nun um die Bestimmung der Schwefelsäure im neutralen Natriumsulfat beispielsweise, so löst man in einem Meßkolben von 250 ccm eine Menge Salz auf, die höchstens 0,3 g H_2SO_4 entspricht, und gibt so viel Wasser hinzu, daß etwa 70 ccm bis zur Marke fehlen. Man erhitzt zum Kochen, fügt 50 ccm der konzentrierten Lösung von Benzidinchlorhydrat (genau gemessen) hinzu, erhitzt nochmals zum Sieden und läßt erkalten. Danach wird zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, durch ein trocknes Filter gegossen, wobei man die ersten Anteile des Filtrates verwirft (vgl. S. 143), und ein möglichst großer aliquoter Teil, z. B. 200 ccm, zur Rücktitration verwandt. Müller benutzt zu den Titrationen Phenolphthalein. Die Berechnung wurde S. 191 angedeutet.

Zu der Methode ist noch folgendes zu bemerken. Daß die Lösung des Sulfats neutral sein muß, wurde S. 190 schon begründet. Kaliumhydrosulfat z. B. muß daher mit Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein neutralisiert werden. Der Niederschlag von Benzidinsulfat ist gut krystallinisch und daher leicht filtrierbar. Die Fällung muß aber in der heißen Lösung vorgenommen werden, weil der Niederschlag eine kleine Menge Benzidinchlorhydrat mitreißt, die beim Fällen in der Hitze kleiner ist als in der Kälte; die genannte Fehlerquelle läßt natürlich den Schwefelsäuregehalt etwas zu hoch erscheinen. Auch wird dieser Fehler um so größer, je größer die Oberfläche, also die Menge des Niederschlages ist. Jedoch kann dem entgegengewirkt werden durch Anwendung größerer Flüssigkeitsvolume bei größeren Schwefelsäuremengen. Die günstigsten Verhältnisse hierfür sind:

H_2SO_4 in g	ccm
1—0,4	500
0,5 —0,075	250
0,1 —0,05	100
0,05—0,01	50

Bei kleineren Mengen Schwefelsäure muß, wie die Tabelle zeigt, das Flüssigkeitsvolum kleiner genommen werden, weil die, wenn auch geringe, Löslichkeit des Benzidinsulfats das Resultat zu niedrig erscheinen läßt.

Was die zuzusetzende Menge von Benzidinchlorhydrat anlangt, so muß in allen Fällen ein Überschuß des Reagens vorhanden sein, damit nach dem Massenwirkungsgesetz, die Löslichkeit des Niederschlages vermindert wird. Anderseits aber darf dieser Überschuß nicht zu groß sein; denn Müller fand, daß der Fehler, der durch Mitreißen von Benzidinchlorhydrat durch das gefällte Benzidinsulfat entsteht, (s. oben), auch mit der Menge des Chlorhydrats wächst. Die Versuche haben ergeben, daß 10 bis 20 ccm Überschuß die günstigsten Bedingungen darstellen. Aus den analytischen Belegen ergibt sich, daß für ca. 0,5 g H_2SO_4 75 ccm der konzentrierten Lösung von Benzidinchlorhydrat (S. 191), für 0,25 g 50 ccm passende Mengen Reagens darstellen. Bei 0,1 g H_2SO_4 setzte der Autor 50 ccm von der verdünnten Lösung Chlorhydrat (S. 192) hinzu, bei 0,05 bis 0,025 g 25 ccm, und bei 0,01 g H_2SO_4 10 ccm Lösung.

Arbeitet man unter den angegebenen Versuchsbedingungen, so findet man, wie Versuche mit bekannten Mengen Schwefelsäure, zwischen 0,5 und 0,01 g H_2SO_4, gezeigt haben, durchschnittlich 1,1% H_2SO_4 zu viel. Dieses Plus rührt von der nicht ganz zu vermeidenden Adsorption her, die das gefällte Benzidinsulfat auf das Benzidinchlorhydrat ausübt (vgl. S. 192). Nun ist dieser Fehler aber nach Müllers Versuchen konstant; deshalb kann man ihn ausschalten, wenn man die Titerstellung der Natronlauge

unter denselben Bedingungen vornimmt, unter denen die Bestimmung der Schwefelsäure ausgeführt wird. Dieser Kunstgriff wird in der Maßanalyse häufig angewandt, und er hat seine Berechtigung, wenn die Untersuchung gezeigt hat, daß der Fehlerquelle eine gewisse Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt. Man stellt den relativen Titer der Natronlauge fest, wie folgendes Beispiel zeigt.

Von einer Schwefelsäure von genau bekanntem Gehalt wurde eine Menge abgemessen, die genau 0,2529 g H_2SO_4 enthielt, und mit der Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein titriert. Es wurden im Mittel 19,73 ccm Natronlauge verbraucht. Hieraus würde sich der absolute Titer der Lauge berechnen:

$$\begin{array}{ccc} \text{ccm NaOH} & & \text{g } H_2SO_4 \\ 19{,}73 & : & 0{,}2529 = 1 : x. \end{array}$$

Dieser absolute Titer soll aber nach dem Gesagten nicht gelten, sondern die Titration hatte lediglich den Zweck, eine neutrale Sulfatlösung mit bekanntem Gehalt an H_2SO_4 herzustellen. Diese Lösung wird nun, wie S. 192 beschrieben, im 250 ccm-Kolben mit 50 ccm Benzidinchlorhydrat gefällt und dessen Überschuß zurücktitriert. Vorausgesetzt, daß 50 ccm Chlorhydrat, direkt titriert, 57,90 ccm Natronlauge verbrauchten und daß bei der Zurücktitration 38,05 ccm Lauge verbraucht wurden, so entsprechen also 57,90 — 38,05 = 19,85 ccm Lauge dem angewandten Gewicht 0,2529 g H_2SO_4 unter den beschriebenen Versuchsbedingungen; daher ergibt sich aus den letzten beiden Zahlen der gesuchte relative Titer der Lauge:

$$\begin{array}{ccl} \text{ccm Lauge} & & \text{g } H_2SO_4 \\ 19{,}85 & : & 0{,}2529 = 1 : x;\ x = 0{,}01274 \text{ g } H_2SO_4. \end{array}$$

Demnach ist bei Titrationen von Sulfat mit der vorhin angewandten Benzidinchlorhydratlösung als (relativer) Titer der Natronlauge zu nehmen:

$$1 \text{ ccm Lauge} = 0{,}01274 \text{ g } H_2SO_4.$$

Beim Arbeiten unter diesen Bedingungen liegen die Fehler in den zulässigen Grenzen jeder Gewichtsanalyse.

Bestimmung der Schwefelsäure im Ammoniumsulfat. Die Reaktion zwischen Benzidinchlorhydrat und Ammoniumsulfat erfolgt nach der Gleichung S. 190, wenn man NH_4 an die Stelle von K setzt. Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie beim Kalium- oder Natriumsulfat. Nur darf die Titration wegen der Gegenwart von Ammoniumsalz nicht mit Phenolphthalein geschehen (S. 41). Müller verwendet das von W. Autenrieth[1]) als Indicator für Ammoniakbestimmung eingeführte Luteol; man löst 1 Teil Luteol in 500 Teilen Alkohol und nimmt für 50 ccm Flüssigkeit 4 Tropfen, bei mehr Flüssigkeit bis zu 8 Tropfen. Alkalien und Ammoniak färben die Lösung gelb, Säuren entfärben sie. Übrigens wird Lackmus wohl denselben Dienst leisten.

Die von Müller nach derselben Methode ausgeführte Bestimmung von Schwefelsäure in Sulfaten der Schwermetalle wird hier übergangen.

2. Nach Raschig. Die Einwendungen, welche dieser Autor gegen Müllers Arbeitsweise erhebt, sind S. 191 aufgeführt. Die Vorzüge, die Raschig für seine Modifikation der Methode beansprucht, sind folgende. 1. Die Fällung braucht nicht in neutraler Sulfatlösung zu geschehen, die Lösung darf eine geringe Menge Säure enthalten. 2. Die Adsorption des Benzidinchlorhydrats durch das Benzidinsulfat wird verhindert. 3. Die Fällung kann in Lösungen von Sulfaten der Schwermetalle ausgeführt werden.

Den unter 2. genannten Übelstand vermeidet man durch Fällen bei gewöhnlicher Temperatur und Anwendung einer sehr verdünnten Lösung von Benzidinchlorhydrat. 40 g Benzidin (also die freie Base) werden mit 40 ccm Wasser gut zusammengerieben; den Brei bringt man mit etwa $^3/_4$ l Wasser in einen Literkolben, fügt 50 ccm Salzsäure

1) Arch. der Pharm. 233, 43 (1894); 238, 102 (1900).

(spez. Gew. 1,19) hinzu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und schüttelt um. Die braune Lösung wird, wenn nötig, filtriert und bildet nach weiterer Verdünnung von 1 : 20 das Reagens, von dem man 150 ccm anwendet, um 0,1 g H_2SO_4 auszufällen.

Die Fällung geschieht in der Kälte, am besten indem man die Sulfatlösung zu der Benzidinlösung mischt. Verfährt man umgekehrt, so kann bei Anwesenheit von Salzen schwacher Säuren (Acetaten, Sulfiten) freies Benzidin mit Benzidinsulfat zusammen ausfallen, wodurch der Niederschlag schlecht filtrierbar wird. Sobald die Flüssigkeit sich geklärt hat, etwa nach 5 Minuten, kann filtriert werden.

Das Filtrieren und Auswaschen ist nun diejenige Operation, die für das Gelingen der Bestimmung die meiste Sorgfalt erfordert. Sie muß unter allen Umständen mit Hilfe der Saugpumpe geschehen, damit die Mutterlauge möglichst entfernt und möglichst wenig Waschwasser gebraucht wird. Über die Löslichkeit des Benzidinsulfats liegen noch keine genauen Angaben vor; jedenfalls spielt sie bei Müllers Arbeitsweise eine geringere Rolle als hier, und deshalb legt Raschig Gewicht auf genaue Befolgung folgender Vorschrift.

Ein Trichter von etwa 10 ccm Durchmesser wird durch den Gummistopfen einer Saugflasche gesteckt und in den Trichter eine Porzellanfilterplatte von 40 mm oberem Durchmesser gelegt. Auf diese Platte legt man zwei Papierfilter von 46 mm Durchmesser, feuchtet sie an und saugt sie glatt gegen die Porzellanplatte. Alsdann drückt man den Rand der Filter mittels eines scharfkantigen Glasstabes zu einem Wulst zusammen. Auf das so hergestellte Filter gießt man Flüssigkeit samt Niederschlag, saugt aber nicht ganz ab, sondern bringt zuerst mit einem Teil des Filtrats die im Fällungsgefäße noch zurückgebliebenen Reste des Niederschlages aufs Filter. Alsdann saugt man ab, aber nur so lange, bis keine Flüssigkeit mehr über dem Niederschlage steht, spült sofort mit 5 bis 10 ccm Wasser nach und dann noch einmal mit derselben Wassermenge, unter-

bricht aber das Saugen, sobald das Wasser eben im Niederschlage verschwunden ist. Darauf nimmt man den Trichter ab, legt ein Uhrglas von 50 bis 60 mm Durchmesser hinein, stülpt ihn um und stößt mit einem Glasstabe durch das Trichterrohr auf die Porzellanplatte, so daß sie samt dem Filter auf das Uhrglas fällt. Die Platte wird abgehoben, Filter und Niederschlag in einen Erlenmeyerkolben von etwa 125 ccm gebracht und hierbei zum Abspritzen nicht mehr Wasser als etwa 25 ccm verbraucht. Man verschließt den Kolben mit einem Gummistopfen und schüttelt kräftig durch, bis Papier und Niederschlag einen gleichförmigen Brei bilden, in welchem keine Brocken von zusammengeballtem Niederschlage mehr zu erkennen sind. Alsdann wird der Stopfen abgenommen, abgespritzt, der Brei auf etwa 50° erwärmt und nach Zusatz von Phenolphthalein mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge titriert, wobei wegen der Anwesenheit geringer Mengen von Kohlensäure zuletzt zum Sieden erhitzt werden muß. Die Titration verläuft um so schneller, je vollständiger die Zerteilung des Niederschlages durch Schütteln bewirkt worden war, und diese erreicht man wieder um so leichter, je mehr Aufmerksamkeit beim Filtrieren und Auswaschen darauf verwendet worden war, den Niederschlag niemals trocken zu saugen. Bei der Bestimmung kleiner Mengen Schwefelsäure wird man natürlich Trichter, Filter und Waschwassermenge entsprechend kleiner nehmen. Die Menge der in der angewandten Probe enthaltenen Schwefelsäure ergibt sich direkt durch Multiplikation der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge mit dem Schwefelsäurefaktor der Lauge.

Bemerkungen zu der Benzidinmethode.

Enthält die Sulfatlösung organische Substanzen, so wird die Abscheidung des Benzidinsulfats verzögert. In diesem Falle wendet man 300 ccm Benzidinchlorhydrat anstatt 150 ccm an und läßt einige Stunden stehen. Die Prüfung des Filtrats mit Chlorbaryum ist in allen Fällen

ratsam; es darf sich nach einer Stunde höchstens eine ganz schwache Trübung zeigen.

Es wurde oben gesagt, daß die Fällung nach Raschig auch in saurer Sulfatlösung geschehen kann. Nun hat der Autor aber selbst festgestellt, daß größere Mengen Salzsäure lösend auf Benzidinsulfat einwirken; er empfiehlt daher, die Lösung vor der Fällung möglichst zu neutralisieren.

Die Anwendung der Methode auf die Bestimmung des Schwefels im Pyrit siehe hier unten.

Die Benzidinmethode in der Ausführung nach Raschig ist von G. v. Knorre[1]) einer eingehenden Prüfung unterzogen und warm empfohlen worden, sowohl wegen der Schnelligkeit der Durchführung, als auch wegen der Genauigkeit und vielfachen Anwendbarkeit.

C. Friedheim und O. Nydegger haben ebenfalls eine größere Untersuchung über die Methode veröffentlicht[2]). Sie befolgen in der Hauptsache die Ausführung nach Raschig, haben aber im besonderen den Einfluß fremder Substanzen auf die Resultate untersucht. Sie fanden, daß die Resultate brauchbar sind, wenn pro Molekül H_2SO_4 nicht mehr als ungefähr 10 Moleküle HCl, 15 Mol. HNO_3, 20 Mol. Essigsäure, 5 Mol. Alkalisalze und 1 bis 2 Mol. Ferrieisen vorhanden ist.

Bestimmung des Schwefels in Pyriten nach der Benzidinmethode (F. Raschig)[3]).

0,8 g des fein gepulverten Pyrits werden in einem trocknen Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt mit 5 ccm rauchender Salpetersäure übergossen und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Oxydation erhitzt, ungefähr eine halbe Stunde lang. Man erwärmt auf Zusatz von etwa 30 ccm Wasser, bis alles Eisensalz gelöst ist, führt das Ganze,

1) Chem. Industrie **28**, 2 (1905).
2) Zeitschr. f. angewandte Chemie **20**, 9 (1907).
3) Zeitschr. f. angew. Chemie 1906, 331.

mit oder ohne Gangart, in einen 100 ccm-Kolben über und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. 20 ccm der Lösung werden in ein Becherglas von 600 ccm pipettiert, mit 10 ccm einer 1 proz. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und darauf mit 500 ccm Benzidinchlorhydratlösung (S. 196) versetzt. Nach ungefähr 15 Minuten ist die Fällung vollständig.

Den Niederschlag wäscht man mit so wenig Wasser wie möglich und bringt ihn so naß wie möglich in den Erlenmeyerkolben, in welchem die Titration geschehen soll. Man läßt den größten Teil der erforderlichen $^1/_{10}$ n-Natronlauge (für Pyrit von 40 bis 50% S etwa 40 ccm) auf einmal zufließen und fügt alsdann Phenolphthalein hinzu, und zwar etwa 2 ccm, weil die Papierfasern einen Teil des Indicators absorbieren. Die rot gefärbte Flüssigkeit wird erhitzt, bis sie farblos geworden, dann tropfenweise mit Natronlauge bis zur Rotfärbung versetzt und diese Operationen wiederholt, bis die rote Färbung in der schließlich zum Sieden erhitzten Flüssigkeit bestehen bleibt. Die Rotfärbung wird durch 1 oder 2 Tropfen $^1/_{10}$ n-Salzsäure fortgenommen und darf nach 2 Minuten langem Sieden nicht wieder erscheinen.

Als Endreaktion betrachtet man eine hellrote Färbung, die auch durch die Papierfasern hindurch leicht zu erkennen ist, deutlicher natürlich, wenn man die Fasern sich absetzen läßt. Die Anzahl C der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n-Natronlauge ergibt, bei Anwendung von genau 0,8 g Pyrit und Titration des fünften Teiles dieser Menge, sofort den Schwefelgehalt in Prozent; denn 1 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge $= \frac{0,0098}{2}$ g $H_2SO_4 = \frac{0,0032}{2}$ g S; C ccm Lauge $= \frac{0,0032}{2}$ C g S.

$$\frac{0,8}{5} : \frac{0,0032}{2} C = 100 : x; \; x = C\% \text{ S.}$$ [1]

1) Dieser Rechnung liegen abgekürzte Atomgewichte (S = 32).

Bemerkungen. Rauchende Salpetersäure ist aus zwei Gründen dem Königswasser als Lösungsmittel vorzuziehen: erstens stört Ferrinitrat die Fällung des Benzidinsulfates weniger als Ferrichlorid, und zweitens kann man sofort auf 100° erhitzen, ohne daß sich freier Schwefel abscheidet, die Oxydation verläuft daher schneller. Der Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin wirkt nach v. Knorre dem störenden Einfluß des Ferrisalzes entgegen. Da der Eisengehalt jedoch immerhin verzögernd auf die Fällung wirkt, so wartet man mit der Filtration, die sonst 5 Minuten nach der Fällung begonnen werden kann, ca. 15 Minuten, wonach die Lösung in der Regel klar erscheint.

Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser nach Raschig[1]).

Je nach dem geringeren oder größeren Sulfatgehalt des Wassers versetzt man 5 bis 0,5 Liter Wasser mit dem 20. Teil dieses Volums an konzentrierter Benzidinlösung (40 g Benzidin im Liter, S. 195), rührt um und läßt 15 Minuten lang stehen. Entsteht kein Niederschlag, so hat das Wasser im Liter 0,0015 g SO_3 oder weniger. Diese Menge entspricht der Löslichkeit des Benzidinsulfats. Entsteht ein Niederschlag, so saugt man ihn ab, wäscht mit sehr wenig Wasser nach (S. 196) und titriert ihn mit $^1/_{10}$ n-NaOH. Das Ergebnis rechnet man in mg SO_3 pro Liter Wasser um (1 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH entspricht 4 mg SO_3) und fügt als Korrektion 0,0015 g SO_3 hinzu.

Wie bei allen Benzidinfällungen stört auch hier ein etwa vorhandener Eisengehalt des Wassers. Man kann ihn unschädlich machen, indem man dem Wasser vor der Benzidinfällung 1 bis 2 ccm einer 1 proz. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin hinzufügt.

---

zugrunde, was für die Praxis meist genügen dürfte; nimmt man die genauen Atomgewichte, S = 32,07, so müßte die Einwage gleich $\frac{3,207}{4} = 0,802$ g Pyrit genommen werden.

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1906, 334.



Bestimmung freier Schwefelsäure in Aluminiumsulfat und Alaun.

Von den vielen zur Bestimmung freier Säure im Aluminiumsulfat vorgeschlagenen Methoden hat sich nur diejenige von F. Beilstein und Th. Grosset[1]) bewährt. Sie beruht darauf, das Aluminiumsulfat durch Zusatz von Ammoniumsulfat im Überschuß in Ammoniakalaun umzuwandeln, der als schwer löslich zum größten Teil ausfällt, und den Rest des Alauns sowie den Überschuß von Ammoniumsulfat durch Zusatz von Alkohol auszufällen. Das alkoholische Filtrat enthält nur noch geringe Mengen Ammoniumsulfat, sowie die gesamte freie Schwefelsäure, die nach Verdunsten des Alkohols mit Normallauge titriert wird. Man verfährt in folgender Weise.

Man löst 1 g, bei säurearmen Präparaten 2 g, in 5 ccm Wasser, fügt 5 ccm einer kalt gesättigten, neutralen Lösung von Ammoniumsulfat hinzu, läßt $^1/_4$ Stunde lang unter häufigem Umrühren stehen und fällt dann mit 50 ccm Alkohol von 95%. Man filtriert, wäscht mit 50 ccm des 95proz. Alkohols nach, verdunstet das Filtrat auf dem Wasserbade und titriert den mit Wasser aufgenommenen Rückstand mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge unter Zusatz von Lackmus oder Phenolphthalein. Diese Methode gibt zwar keine absolut genauen, jedoch für praktische Zwecke genügend genaue Resultate.

A. H. White[2]) gibt folgende Methode an zur Bestimmung freier Schwefelsäure in Alaun und in Aluminiumsulfat.

Man löst 3 g Alaun in Wasser und bringt die Lösung auf 100 ccm. Zu 25 ccm dieser Lösung fügt man 50 ccm einer neutralen 10proz. Lösung von Kalium-Natriumtartrat (Seignettesalz) und titriert mit $^1/_5$ n-Barytwasser (s. weiter unten) unter Zusatz von Phenolphthalein. Das verbrauchte Volum V Barytwasser entspricht der Summe der

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 29, 73 (1890).
2) Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 457 (1902).

an Aluminium gebundenen Schwefelsäure plus der freien Schwefelsäure.

Ferner werden 25 ccm der Alaunlösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; den Rückstand löst man in 50 ccm einer neutralen Lösung von Natriumcitrat, läßt 10 Minuten lang stehen und titriert mit Barytwasser und Phenolphthalein. Bei dieser Titration wird ein Volum V′ Barytwasser verbraucht, welches geringer ist als das bei der ersten, und die Differenz zwischen den beiden Volumen entspricht einem Drittel der mit dem Aluminium verbundenen Schwefelsäure, somit auch einem Drittel des Aluminiums selbst. Das Volum V — 3 (V — V′) ccm Barytwasser entspricht also der freien Schwefelsäure. Berechnet man die Schwefelsäure als SO_3 (= 80,07), so entspricht

$$1 \text{ ccm } {}^1/_5 \text{ n-Ba(OH)}_2 \; \frac{80,07}{2 \,.\, 5 \,.\, 1000} = 0,008 \text{ g } SO_3.$$

Bemerkungen. Wollte man eine freie Schwefelsäure enthaltende Alaunlösung unter Zusatz von Phenolphthalein mit Normal-Natronlauge titrieren, so würde Rotfärbung nicht auftreten in dem Augenblick, wo alle freie Säure gesättigt ist, sondern es würde sich infolge der Hydrolyse des Aluminiumsulfats weiter Schwefelsäure bilden, also mehr Natronlauge verbraucht werden. Gleichzeitig würde sich auch Aluminiumhydroxyd ausscheiden, und weil dieses mit der zugesetzten Natronlauge schon alkalisch reagierendes Natriumaluminat bildet, noch ehe alles Aluminiumsulfat zersetzt ist, so kann auf diese Weise nicht einmal die Gesamtmenge der an Aluminium gebundenen plus der freien Schwefelsäure titriert werden. Dazu kommt, daß das Aluminiumhydroxyd den roten Phenolphthaleinfarbstoff durch Adsorption festhält und der Wirkung der Säure entzieht, so daß also störende Einflüsse genug vorhanden sind, die Titration unmöglich zu machen.

Durch Zusatz von gewissen organischen Substanzen läßt sich nun bekanntlich die Fällung von Aluminiumhydroxyd durch Alkalien verhindern; deshalb setzt White, wie oben

gesagt, Seignettesalz hinzu. Die Normal-Natronlauge ersetzt er durch Barytwasser, um bei Anwendung von Phenolphthalein die störende Kohlensäure auszuschließen. Das Tartrat wirkt nun nicht allein hindernd auf die Fällung des Aluminiumhydroxyds, sondern es wirkt auch verzögernd auf die Fällung des Baryumsulfats, wie dies ja auch in Gegenwart anderer organischer Substanzen beobachtet wird. Hierdurch wird erreicht, daß man in einer vollständig klaren Lösung die Titration bis zur Sättigung der an Aluminium gebundenen und der freien Schwefelsäure durchführen kann. Die Endreaktion ist scharf. Daß keine störende Einwirkung des Baryumhydroxyds auf das Kaliumsulfat stattfindet, braucht kaum erwähnt zu werden; denn bei einer solchen Umsetzung würde für das verbrauchte Baryumhydroxyd eine äquivalente Menge Kaliumhydroxyd frei werden. Die Titration auf Zusatz von Tartrat ergibt also die freie und die an Aluminium gebundene Schwefelsäure.

Bei der Prüfung des Verhaltens anderer organischer Substanzen fand White, daß sich neutrales Natriumcitrat qualitativ genau so verhält wie Tartrat, dagegen zeigt es die noch nicht erklärte Eigentümlichkeit, daß der Verbrauch an Barytwasser, unter sonst gleichen Umständen, geringer ist als bei Anwendung von Tartrat. Verfährt man, wie S. 202 angegeben ist, so beträgt das Volum Barytwasser, welches in Citratlösung verbraucht wird, genau zwei Drittel von dem in Tartratlösung verbrauchten, und weil die Versuche zeigten, daß weder ein Gehalt an Alkalisulfat noch an freier Schwefelsäure von Einfluß auf den Minderverbrauch in Citratlösung sind, so kann sich dieser nur auf die an Aluminium gebundene Schwefelsäure beziehen. Bezeichnet man die an Aluminium gebundene Schwefelsäure mit $SO_{3\,Al}$, die freie mit $SO_{3\,fr}$, so findet man bei der ersten Titration: $SO_{3\,Al} + SO_{3\,fr}$, bei der zweiten $^2/_3\ SO_{3\,Al} + SO_{3\,fr}$; die Differenz ergibt $^1/_3\ SO_{3\,Al}$. Man hat somit die Unterlagen für die Berechnung der gesamten $SO_{3\,Al}$, des an diese gebundenen Al_2O_3, sowie,

nach S. 202, der freien SO_3. Ist die Differenz S. 202 negativ, so ist der Alaun basisch.

Bei der Untersuchung eines Aluminiumsulfats des Handels fand White, daß das Präparat, nach seiner Methode analysiert, schwach basisch war, während nach Beilstein-Grosset sich ein geringer Gehalt an freier Säure ergab. Löst man jedoch das feste Salz, nicht nach dem S. 202 beschriebenen Verdampfen seiner Lösung, sondern direkt in Natriumcitrat auf und titriert sofort, so ergibt sich nach Whites Methode ein Gehalt an freier Säure, der mit dem nach Beilstein-Grosset gefundenen übereinstimmt.

Hieraus muß man schließen, daß ein Teil des Präparates im festen Zustande nicht die der Tonerdemenge entsprechende Menge Säure in Verbindung mit der Tonerde, sondern im freien Zustande enthält. Wird ein solches Präparat in einer großen Menge Wasser gelöst, bleibt die Lösung längere Zeit stehen, oder wird sie nach White zur Trockne verdampft und der Rückstand von neuem gelöst, so kann die Bindung von Säure und Base stattfinden, und die Whitesche Methode, nach S. 202, ausgeführt, wird keine freie Säure erkennen lassen. Löst man dagegen das Präparat nach Beilstein-Grosset in wenig Wasser, oder löst man es, wie vorhin erwähnt, sofort in Natriumcitrat und titriert sofort, so tritt der Ausgleich zwischen Säure und Base langsamer ein, und beide Methoden ergeben übereinstimmend einen Gehalt an freier Säure.

Diese Beobachtung dürfte den Fabrikanten und Konsumenten des Aluminiumsulfats neue Gesichtspunkte für die Beurteilung der Handelsware bieten. „Für die Zwecke der Färberei und des Zeugdrucks" sagt Lunge[1]) „ist die Bestimmung der freien Schwefelsäure im Aluminiumsulfat nur nebensächlich, da man sie doch mit Soda, Acetaten u. dgl. abstumpft." Dagegen dürfte diese Frage die Fabrikanten des sogenannten Nadelpapiers, d. h. des tief-

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1894, 672.

violett oder schwarz gefärbten Glanzpapiers interessieren, weil es bei diesem zum Einpacken der Nähnadeln bestimmten Papier auf absolute Säurefreiheit ankommt und bei eingetretenem Rosten der Nadeln häufig Streitfragen zwischen dem Nadelfabrikanten, dem Papierfabrikanten und dem Fabrikanten des Aluminiumsulfats entstehen.

Bezüglich der Titration ist noch zu bemerken, daß es zweckmäßig ist, die Barytlösung nicht, wie gewöhnlich, gegen Normal-Salzsäure, sondern gegen eine Aluminiumsulfatlösung von bekanntem Schwefelsäuregehalt, die in folgender Weise dargestellt wird, unter den Versuchsbedingungen einzustellen. Man löst in 200 ccm Normal-Schwefelsäure so viel (aus Aluminiumchlorid mit Ammoniak gefälltes, und mit Wasser gewaschenes) Aluminiumhydroxyd auf, daß noch eine ganz geringe Menge Schwefelsäure frei bleibt, und bringt die Lösung auf 1 Liter, so daß sie $^1/_5$-normal ist. 25 ccm dieser Lösung werden mit 50 ccm einer 10proz. Lösung von neutralem Seignettesalz versetzt und unter Anwendung von Phenolphthalein bei gewöhnlicher Temperatur mit der Barytlösung titriert, wodurch man den Titer dieser Lösung erhält.

Bestimmung der Phosphorsäure im freien Zustande und in ihren Salzen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure auf acidimetrischem Wege sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, von denen hier nur die wichtigsten aufgeführt werden. Diese Methoden sind besonders lehrreich, weil sie das verschiedene Verhalten gewisser Indicatoren bei Sättigungsvorgängen zeigen.

Die dreibasische Phosphorsäure H_3PO_4 — nur diese kommt hier in betracht — bildet bekanntlich drei Reihen von Salzen, je nachdem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff in 1 Molekül H_3PO_4 durch Metalle vertreten werden. Wir bezeichnen die dadurch entstehenden Salze allgemein als **primäre, sekundäre** und **tertiäre** Phosphate. Die Metalle können 1wertig, 2wertig und 3wertig sein, und

demgemäß leiten sich ihre Phosphate von 1, 2 und 3 Molekülen H_3PO_4 ab, z. B.:

	H_3PO_4	$2\,H_3PO_4$	$3\,H_3PO_4$
primäre Phosphate	NaH_2PO_4	$CaH_4(PO_4)_2$	$FeH_6(PO_4)_3$
sekundäre „	Na_2HPO_4	$Ca_2H_2(PO_4)_2$ [1])	$Fe_2H_3(PO_4)_3$
tertiäre „	Na_3PO_4	$Ca_3(PO_4)_2$	$Fe_3(PO_4)_3$ [2]).

Nehmen wir an, wir wollten z. B. die drei Natriumphosphate aus Phosphorsäure darstellen, so kann dies durch Zusammenbringen der äquivalenten Mengen von reiner Phosphorsäure und Natronlauge nach folgenden Gleichungen geschehen:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O,$$
$$H_3PO_4 + 2\,NaOH = Na_2HPO_4 + 2\,H_2O,$$
$$H_3PO_4 + 3\,NaOH = Na_3PO_4 + 3\,H_2O.$$

Wenn man diese stufenweise verlaufende Sättigung mit dem Lackmuspapier verfolgt, so kommt man an keinen Punkt, bei dem scharfer Farbenumschlag von rot in blau eintritt; die Bläuung erfolgt allmählich, und sie ist schon entschieden vorhanden, wenn die zweite Stufe, die Bildung von Na_2HPO_4, erreicht ist. Bekanntlich reagiert auch d. als Reagens gebrauchte Natriumphosphat (Na_2HPO_4) alkalisch auf Lackmuspapier. Das primäre Salz NaH_2PO_4 reagiert sauer, das tertiäre Na_3PO_4 stark basisch. Für die Analysenpraxis folgt daraus, daß Lackmus bei der acidimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure nicht zu gebrauchen ist.

Diese Tatsachen stehen im Zusammenhang mit den eigentümlichen Dissoziationsverhältnissen der Phosphorsäure, als einer mehrbasischen Säure. Bei den mehrbasischen Säuren, d. h. den Säuren, die mehr als ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffion enthalten, findet die elektro-

---

1 u. 2) Die Formeln passen sich, wie sie oben geschrieben sind, besser der Bezeichnung „sekundär“, „tertiär“ an, als in der üblichen vereinfachten Form $CaHPO_4$, $FePO_4$.

lytische Dissoziation stufenweise statt. Die Phosphorsäure z. B. dissoziiert nicht nach dem Schema:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows 3\,H^{\cdot} + PO_4{}'''\,,$$

sondern die Spaltung erfolgt in wässeriger Lösung zunächst nach dem Schema:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2PO_4{}'\,,$$

und zufolge dieser Spaltung gehört die Phosphorsäure zu den mäßig starken Säuren, zu welchen man diejenigen Säuren rechnet, deren Dissoziation unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht über 10% beträgt.

Das Anion $H_2PO_4{}'$ dissoziiert aber weiter:

$$H_2PO_4{}' \rightleftarrows H^{\cdot} + HPO_4{}''\,;$$

jedoch erfolgt dieser Zerfall schon in bedeutend geringerem Grade als der vorhin genannte; wie denn allgemein bei den mehrbasischen Säuren ihr Stärkegrad von dem Betrage der ersten Spaltung abhängt.

Eine weitere Dissoziation nach dem Schema:

$$HPO_4{}'' \rightleftarrows H^{\cdot} + PO_4{}'''$$

ist kaum mehr bemerkbar.

In Lösungen der Phosphorsäure sind die verschiedenen vorhin aufgeführten Ionen im gegenseitigen Gleichgewicht vorhanden.

Betrachten wir nun die Lösung der Phosphate. Wenn die Sättigung der Phosphorsäure durch Lauge das erste Stadium:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

erreicht hat, so enthält die Lösung das primäre Natriumphosphat, welches als Salz einer starken Base und einer mittelstarken Säure stark dissoziiert ist:

$$NaH_2PO_4 \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + H_2PO_4{}'.$$

Da aber, wie wir gesehen haben, das Anion $H_2PO_4{}'$ noch einer weiteren, wenn auch geringen Spaltung fähig ist:

$$H_2PO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + HPO_4'',$$

so muß die Lösung Wasserstoffion enthalten, daher die saure Reaktion des primären Salzes NaH_2PO_4.

Fährt man mit dem Zusatz von Natronlauge fort, bis das Stadium:

$$NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + 2\,H_2O$$

erreicht ist, so enthält die Lösung das sekundäre Natriumphosphat, welches dissoziiert nach dem Schema:

$$Na_2HPO_4 \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + HPO_4''.$$

Nun dissoziiert aber das Anion HPO_4'', wie oben erwähnt, kaum mehr weiter, in der Lösung ist daher kein Wasserstoffion, also keine saure Reaktion mehr nachweisbar. Im Gegenteil, dieses schwache Anion unterliegt schon der hydrolytischen Einwirkung des Wassers:

$$HPO_4'' + H\,.\,OH \rightleftarrows H_2PO_4' + OH',$$

so daß Hydroxylionen vorhanden sind, welche die Ursache der alkalischen Reaktion des sekundären Natriumphosphats Na_2HPO_4 sind.

Weiter wurde oben gesagt, daß das Anion PO_4''' kaum existenzfähig ist; daraus folgt, daß das tertiäre Phosphat Na_3PO_4 in Lösung kaum elektrolytisch dissoziiert ist. Setzt man daher durch Zusatz von Lauge die Sättigung fort bis zu dem Stadium:

$$Na_2HPO_4 + NaOH \rightleftarrows Na_3PO_4 + H_2O,$$

so kann man, streng genommen, nicht mehr von einer Lösung des Na_3PO_4 sprechen (durch Abdampfen erhält man zwar das tertiäre Phosphat); vielmehr liegt hier eine umkehrbare Reaktion vor; das Wasser wirkt hydrolysierend auf das tertiäre Salz ein, wie die Pfeile andeuten, und die Lösung enthält in Wirklichkeit sekundäres Phosphat Na_2HPO_4 und Natriumhydroxyd $NaOH$, daher die starke alkalische Reaktion der Lösung.

Die Übergänge aus einem Stadium in das andere finden allmählich statt, und deshalb kann Lackmus an keinem Punkte der Sättigung von Phosphorsäure durch Natronlauge einen scharfen Farbenumschlag zeigen. Wie Lackmus verhalten sich auch Phenacetolin und Rosolsäure.

Ganz anders verhalten sich nun aber andere Indicatoren. Versetzt man eine Phosphorsäurelösung mit Methylorange und darauf allmählich mit Natronlauge, so verschwindet die rote Farbe der Lösung genau an dem Punkte, welcher durch die Reaktion:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

gekennzeichnet ist. Eine Lösung von primärem Natriumphosphat reagiert demnach gegen Methylorange neutral. (Ein weiterer Zusatz von Lauge ändert natürlich nichts mehr an der Färbung; das dabei entstehende sekundäre und tertiäre Phosphat reagieren alkalisch gegen Methylorange.)

Fügt man nun zu der farblosen oder schwach gelb gefärbten Lösung Phenolphthalein, so bleibt die Lösung farblos; mit anderen Worten, die Lösung des primären Natriumphosphats reagiert gegen Phenolphthalein sauer. Sie wird erst rot gefärbt, sobald bei weiterem Zusatz von Lauge ein Tropfen mehr davon hinzugekommen ist, als dem zweiten Stadium:

$$NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O$$

entspricht. Diesen Tropfen abgerechnet, kann man also sagen: das sekundäre Natriumphosphat reagiert gegen Phenolphthalein neutral. (Ein weiterer Zusatz von Lauge ändert auch hier nichts mehr an der Färbung; das dabei entstehende tertiäre Phosphat reagiert auch gegen Phenolphthalein alkalisch.)

Auf dieses Verhalten der Phosphate gegen Methylorange und Phenolphthalein hat zuerst R. T. Thomson[1])

1) Chem. News **47**, 123 (1883); Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 231 (1885).

aufmerksam gemacht und eine titrimetrische Methode zur Bestimmung der freien Phosphorsäure und der Alkaliphosphate darauf gegründet.

Zur Bestimmung reiner Phosphorsäure kann man die Lösung mit Methylorange versetzen und mit Normal-Natronlauge bis zum Umschlag von rot in hellgelb titrieren. Nach der Gleichung:

	$NaOH$	+	$H_3PO_4 = NaH_2PO_4 + H_2O$
Mol.-Gew.	40,01		98,07
Äq.-Gew.	40,01		98,07

entspricht 1 ccm n-NaOH 0,09807 g H_3PO_4 oder 0,07104 g P_2O_5.

Diese Bestimmung kann natürlich nur dann genau sein, wenn keine andere freie Säure zugegen ist. Ist dieses jedoch der Fall, so setzt man, wie vorhin, nach Hinzufügen von Methylorange Normallauge bis zum Farbenumschlag in hellgelb hinzu, ohne aber den Verbrauch an Lauge zu messen; die fremde Säure ist alsdann neutralisiert und primäres Phosphat in Lösung. Man fügt Phenolphthalein hinzu und titriert bis auf rot, d. h. bis zur Umwandlung des primären Phosphats in sekundäres. Die Anzahl der bei dieser zweiten Titration verbrauchten Kubikzentimeter n-NaOH multipliziert mit den obigen Faktoren gibt wieder den Gehalt der Lösung an H_3PO_4 bzw. P_2O_5 an; denn die stöchiometrischen Verhältnisse sind dieselben wie der ersten Reaktion:

$$NaOH + NaH_2PO_4 = Na_2HPO_4 + H_2O.$$

Auf alle Fälle ist es daher sicherer, in der zuletzt beschriebenen Weise zu verfahren. Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, die bei der Sättigung in Gegenwart von Methylorange Sulfate, Nitrate und Chloride bilden, schaden bei der darauf folgenden eigentlichen Titration nicht.

Handelt es sich anderseits um die Titration von Alkaliphosphat mit Säure, so ist es gleichgültig, ob die Lösung neben Phosphat noch freies Alkalihydroxyd oder -carbonat enthält. Man setzt Methylorange und darauf

Normal-Salzsäure hinzu, bis das Auftreten der roten Färbung wieder anzeigt, daß die Lösung nur noch primäres Salz enthält, daß also, abgesehen von der Sättigung etwa vorhandenen freien Alkalis, folgende Sättigungsstadien der Phosphate durchlaufen sind:

$$HCl + Na_3PO_4 = Na_2HPO_4 + NaCl,$$
$$HCl + Na_2HPO_4 = NaH_2PO_4 + NaCl.$$

Die verbrauchte Säure wird nicht gemessen. Nachdem man noch zur Entfernung etwa vorhandener Kohlensäure aufgekocht hat, enthält die Lösung das primäre Natriumphosphat NaH_2PO_4, das nun wieder mit Phenolphthalein und Normal-Natronlauge bis zur Umwandlung in das sekundäre Phosphat titriert wird, also bis zur Rotfärbung des Phenolphthaleins, genau wie S. 210 beschrieben wurde.

Von den Sättigungsstufen, die zwischen freier Phosphorsäure und tertiärem Alkaliphosphat liegen, ist also im allgemeinen (vgl. übrigens S. 210) nur diejenige der Rechnung zugänglich, die dem Übergang aus dem primären in das sekundäre Phosphat entspricht.

Selbstredend kann man bei der Titration eines Alkaliphosphats auch umgekehrt, d. h. in der Art verfahren, daß man die alkalische Lösung auf Zusatz von Phenolphthalein mit Säure bis zur Entfärbung neutralisiert, also das sekundäre Salz erzeugt, und dann auf Zusatz von Methylorange bis zur Rotfärbung mit Normal-Salzsäure titriert, also bis zur Erzeugung des primären Salzes. In allen Fällen entspricht ein Kubikzentimeter der zwischen diesen beiden Punkten verbrauchten Normal-Salzsäure oder Normal-Natronlauge 0,09807 g H_3PO_4, 0,07104 g P_2O_5, 0,14205 g Na_2HPO_4, 0,12006 g NaH_2PO_4, 0,16404 g Na_3PO_4.

Analyse von Gemischen von sekundärem und tertiärem Alkaliphosphat. Oben wurde gezeigt, daß bei der Titration sowohl des sekundären als des tertiären Natriumphosphats mit Säure in Gegenwart von Methylorange der Farbenumschlag in rot erfolgt, sobald als das

primäre Phosphat gebildet ist. Angenommen, es liegen reine Salze vor, so entspricht nach den Gleichungen:

$$HCl + \underset{142,05}{Na_2HPO_4} = NaH_2PO_4 + NaCl, \qquad (1)$$

$$2\,HCl + \underset{164,04}{Na_3PO_4} = NaH_2PO_4 + 2\,NaCl \qquad (2)$$

1 ccm Normal-Salzsäure 0,14205 g Na_2HPO_4 und $\frac{0,16404}{2}$ $= 0,08202$ g Na_3PO_4. Die Menge jedes der beiden Salze, für sich titriert, läßt sich also mit Hilfe der vorstehenden Faktoren berechnen.

Die Bestimmung beider in einem Gemisch beruht, wie C. C. Ahlum[1]) gezeigt hat, auf der Eigenschaft des tertiären Phosphats, durch Einleiten von Kohlendioxyd in seine Lösung in sekundäres Phosphat und Natriumcarbonat umgewandelt zu werden. Wie S. 208 gezeigt, ist das tertiäre Natriumphosphat in Lösung hydrolytisch in sekundäres Phosphat und Natriumhydroxyd gespalten:

$$Na_3PO_4 + H\,.\,OH \rightleftarrows Na_2HPO_4 + NaOH.$$

Letztere Verbindung wird bei genügend langem Einleiten von Kohlendioxyd in Carbonat, bzw. Hydrocarbonat umgewandelt, so daß beim Abdampfen der Lösung zur Trockne ein Gemisch von $Na_2HPO_4 + Na_2CO_3$ hinterbleibt. Durch gewichtsanalytische Bestimmung des Kohlendioxyds, das aus dem Salzgemisch durch Säure frei gemacht wird, läßt sich die Menge des ursprünglich vorhandenen Na_3PO_4 berechnen; denn nach der Gleichung:

$$\underset{2\,.\,164,04}{2\,Na_3PO_4} + \underset{44}{CO_2} + H_2O = 2\,Na_2HPO_4 + Na_2CO_3$$

entsprechen 44 g CO_2 2.164,04 g Na_3PO_4. Das Gewicht des gefundenen CO_2 mit 7,456 multipliziert gibt also sofort die Menge T des tertiären Phosphats in der angewandten Einwage.

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 533 (1906).

Man wägt eine neue Menge des ursprünglichen Salzgemisches ab und bestimmt das Gesamtvolum Normal-Salzsäure, das nach Zusatz von Methylorange erforderlich ist, um, nach den Gleichungen S. 212, beide Salze in primäres Phosphat umzuwandeln. Da das Gewicht T des tertiären Phosphats bekannt ist, so läßt sich nach den Angaben S. 212 berechnen, wieviel Normal-Salzsäure dieser Bestandteil bei der Titration verbraucht hat:

g Na_3PO_4 ccm n-HCl

$$0{,}08202 : 1 = T : x, \text{ woraus } x = \frac{T}{0{,}08202} \text{ ccm n-HCl.}$$

Dividiert man also das Gewicht des tertiären Phosphats durch 0,08202[1]), so erhält man das Volum Salzsäure, das vom tertiären Phosphat verbraucht wurde. Die Differenz zwischen dem Gesamtvolum Salzsäure und dem letztgenannten Volum entspricht dem vom sekundären Phosphat verbrauchten Volum Säure und gibt, mit 0,14205 (S. 212) multipliziert, die Menge Na_2HPO_4 in der Einwage.

Der hohe Wirkungswert der n-HCl (1 ccm = 0,14205 g Na_2HPO_4) macht es nötig, eine ziemlich große Einwage zu nehmen, damit das Volum der verbrauchten Säure nicht zu klein ausfällt; oder aber man benutzt, wie der Autor, $^1/_{10}$ n-HCl, so daß die Wirkungswerte der Säure nur den zehnten Teil der S. 212 angegebenen betragen. Allein der Farbenumschlag des Methylorange ist bei Zehntelnormal-Säuren nicht recht scharf (S. 43). Für die Behandlung mit Kohlendioxyd empfiehlt es sich, eine größere Einwage zu nehmen, weil ein bei der Bestimmung des Kohlendioxyds begangener Fehler, wegen des großen Faktors 7,4, das Gesamtresultat stark beeinflußt. Enthält das Gemisch schon Carbonat, so muß dessen Menge durch Kohlendioxydbestimmung ermittelt und bei der Berechnung berücksichtigt werden.

Bestimmung der Phosphorsäure im Magnesiumammoniumphosphat. Aus dem Vorhergehenden

---

1) Im Original ist irrtümlicherweise 0,164 angegeben.

ergibt sich, daß die Messung des Säurevolums, welches zur Umwandlung eines tertiären Phosphats in das primäre erforderlich ist, nur in dem Falle zur Berechnung dienen kann, wo das tertiäre Phosphat im reinen Zustande vorliegt. Im anderen Falle muß der ganz sichere Weg eingeschlagen werden, mit Hilfe beider Indicatoren, Phenolphthalein und Methylorange, nur den Übergang aus dem sekundären in das primäre Phosphat, oder umgekehrt (S. 210 u. 211) der Berechnung zugrunde zu legen. Ein tertiäres Phosphat, von dem man bestimmt weiß, daß es als solches rein vorliegt, ist der bei der Gewichtsanalyse erhaltene Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat $MgNH_4PO_4$. Eine volumetrische Bestimmung dieses Niederschlages behufs Ermittelung der darin enthaltenen Phosphorsäure dürfte sich um so mehr empfehlen, als die gewichtsanalytische Bestimmung unter Umständen fehlerhaft werden kann. Fällt man nämlich die ammoniakalische Lösung des gelben Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlages durch tropfenweise zugesetzte Magnesiamischung (Wagnersches Verfahren), so enthält der Niederschlag, wie Neubauer gezeigt hat, neben $MgNH_4PO_4$ auch die Verbindung $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$, und letztere gibt beim Glühen Anlaß zu einem Verlust an P_2O_5, so daß der geglühte Rückstand wohl aus Magnesiumpyrophosphat besteht, jedoch weniger Phosphorsäure enthält als der gefällte Niederschlag. (Näheres s. Ausgewählte Methoden von A. Classen, II, 568.)

Bei der volumetrischen Bestimmung, die sich auf Überführung des tertiären Phosphats in primäres gründet, kommt nun, worauf A. Hebebrand[1]) aufmerksam gemacht hat, der genannte Unterschied in der Zusammensetzung des Niederschlages nicht in betracht; denn beide Verbindungen sind tertiäre Phosphate und verbrauchen daher zur Umwandlung in primäre Phosphate dieselbe Menge Salzsäure in bezug auf die zu bestimmende Menge Phosphorsäure, wie folgende Gleichungen zeigen:

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 37, 217 (1898).



$$\underset{\text{tert. Salz}}{2\,MgNH_4PO_4} + 4\,HCl = \underset{\text{prim. Salz}}{MgH_4(PO_4)_2} + MgCl_2 + 2\,NH_4Cl. \quad (1)$$

Das Salz $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ kann man sich in folgender Weise zerlegt denken:

$$Mg(NH_4)_4(PO_4)_2 = MgNH_4PO_4 + (NH_4)_3PO_4.$$

Die Umwandlung der beiden Bestandteile, die beide tertiäre Salze sind, durch Salzsäure erfolgt dann nach den Gleichungen

$$\underset{\text{tert. Salz}}{2\,MgNH_4PO_4} + 4\,HCl = \underset{\text{prim. Salz}}{MgH_4(PO_4)_2} + MgCl_2 + 2\,NH_4Cl,$$

$$\underset{\text{tert. Salz}}{2\,(NH_4)_3PO_4} + 4\,HCl = \underset{\text{prim. Salz}}{2\,NH_4H_2PO_4} + 4\,NH_4Cl,$$

oder in ein Schema zusammengezogen:

$$2\,Mg(NH_4)_4(PO_4)_2 + 8\,HCl = MgH_4(PO_4)_2 + 2\,NH_4H_2PO_4 + MgCl_2 + 4\,NH_4Cl. \quad (2)$$

Die Gleichungen (1) und (2) zeigen, daß in beiden Fällen 4 Moleküle HCl einem Molekül P_2O_5 entsprechen.

Nachdem zuerst F. Stolba[1]) die volumetrische Bestimmung des Magnesiumammonium-Niederschlages unter Benutzung von Carmintinktur als Indicator gezeigt hatte, haben sich viele andere Autoren mit dem Verfahren befaßt. F. Hundeshagen titriert unter Zusatz von Cochenilletinktur[2]). Hebebrand fand die reine Carminsäure noch geeigneter (0,5 g in 100 ccm Alkohol).

Man verfährt nach Hundeshagen[3]) in folgender Weise. Der Niederschlag von Magnesiumammoniumphos-

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie **16**, 100 (1877).

2) Diese von Luckow (Journ. f. prakt. Chemie **84**, 424 (1861)) als Indicator empfohlene Tinktur stellt man dar durch längeres Macerieren von 3 g nicht zerkleinerter Cochenillen mit 250 ccm eines Gemisches von 3 bis 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol und Filtrieren. Im pulverisierten Zustande verstopft die Substanz das Filter. Die rote Farbe des Auszuges geht durch Alkalien in violett, durch Säuren in hellgelb über.

3) Chem.-Ztg. **18**, 445 (1894).

phat wird auf einem gehärteten Filter abfiltriert, mit $2^1/_2$ proz. Ammoniak ausgewaschen und das Ammoniak durch Alkohol vollständig verdrängt. Beide Waschungen können mit je 15 bis 30 ccm der Waschflüssigkeiten ausgeführt werden. Alsdann wird der Niederschlag vom Filter in das Becherglas, in welchem er gefällt worden war, zurückgespritzt (das Filter ist zu ferneren Operationen brauchbar), wozu höchstens 50 ccm Wasser erforderlich sind. Man versetzt mit 5 bis 15 Tropfen Cochenilletinktur, die sich sofort violett färbt, und titriert mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure, bis der Niederschlag gelöst ist und die alkalische Reaktion eben verschwindet.

Es empfiehlt sich, mit der Filtration des Magnesiumammoniumphosphat-Niederschlages nicht länger zu warten, als nötig ist, weil er sonst von der Salzsäure beim Titrieren zu langsam angegriffen wird. Bekanntlich läßt sich die vollständige Abscheidung des Niederschlages durch starkes Schütteln oder Rühren sehr beschleunigen; jedenfalls kann man die Fällung als vollständig betrachten, sobald die Lösung über dem Niederschlage klar geworden ist.

Methylorange, welches, nach S. 215, dasselbe Stadium der Sättigung des Phosphats durch Säure anzeigt wie Cochenille, gibt, wie der Autor fand, einen weniger scharfen Farbenumschlag, als Cochenille. Der Grund hierfür wird aber wohl in der Anwendung der von Hundeshagen benutzten $^1/_{10}$ n-Salzsäure liegen (S. 213). Man würde daher bei Benutzung von Methylorange eine stärkere Säure, etwa $^1/_5$ n oder $^1/_2$ n, nehmen müssen, was allerdings eine größere Einwage erforderte.

1 ccm $^1/_{10}$ n-HCl entspricht 0,003552 g P_2O_5 nach der Gleichung:

$$2\,MgNH_4PO_4 + 4\,HCl = MgH_4(PO_4)_2 + MgCl_2 + 2\,NH_4Cl;$$
$$P_2O_5 = 142{,}08 \quad 4 \, . \, 36{,}47$$

denn 4 . 36,47 g HCl sind in 40 000 ccm $^1/_{10}$ n-HCl enthalten, demnach 1 ccm $^1/_{10}$ n-HCl $= \frac{142{,}08}{40000} = 0{,}003552$ g P_2O_5.

Methylorange ist auch von F. Raschig[1]) mit Erfolg benutzt worden. Dieser Autor hat die Methode noch dadurch vereinfacht, daß er die Verdrängung des ammoniakalischen Waschwassers aus dem Magnesiumammoniumphosphat-Niederschlage durch Alkohol ganz umgeht und den Niederschlag nur mit Wasser auswäscht. Diese Vereinfachung erscheint auf den ersten Blick etwas gewagt, wenn man bedenkt, daß 15 300 Teile Wasser 1 Teil des wasserfreien Niederschlages $MgNH_4PO_4$ auflösen. Demnach würden schon 15 ccm Wasser 0,001 g Niederschlag lösen, was bei einem Gesamtgewicht von z. B. 0,2 g $MgNH_4PO_4$ schon 0,5% Verlust bedeutet. Raschig hat sich daher von der Größe des Verlustes, der durch Waschen mit verschiedenen Mengen Wasser entsteht, durch direkte Versuche Rechenschaft abgelegt, ähnlich wie bei der Waschung des Benzidinsulfats (S. 196).

Die einfache Art und Weise, in welcher der Autor diese Fehlerbestimmung ausgeführt hat, ist vorbildlich für ähnliche Fälle, und da jeder in der Praxis in die Lage kommen kann, eine Methode, die, nach streng wissenschaftlichen Regeln durchgeführt, zu viel Zeit in anspruch nimmt, im Interesse der Schnelligkeit der Ausführung zu vereinfachen, dabei aber wohl die Grenzen kennen muß, zwischen denen der unvermeidliche Fehler liegen kann, so folgt hier eine kurze Beschreibung der Methode Raschigs.

Man stellt sich zunächst eine Lösung von reinem Phosphat von bekanntem Gehalt dar, wobei man, der bequemen Rechnung halber, eine Menge Salz nimmt, die in einem einfachen Verhältnis zum Molekulargewicht des Salzes steht, also z. B. 35,829 g ($Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$) (Mol.-Gew. 358,29) in 1 Liter. Der für jede Bestimmung von dieser Lösung zu entnehmende Teil ist so zu wählen, daß bei der schließlichen Titration nicht mehr als eine Bürettenfüllung $^1/_{10}$ n-Salzsäure verbraucht wird. Nach S. 216 entspricht

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie 18, 374 (1905).

1 ccm $^{1}/_{10}$ n-HCl 0,003552 g P_2O_5, 50 ccm entsprechen also 0,1776 g P_2O_5. Nun enthalten die 1000 ccm Phosphatlösung 7,104 g P_2O_5; dann ergibt sich aus der Proportion:

$$\begin{array}{ll} \text{g } P_2O_5 & \text{ccm} \\ 7{,}104 & : 1000 = 0{,}1776 : x;\ x = 25, \end{array}$$

daß man 25 ccm Phosphatlösung nehmen kann, um mit einer Bürettenfüllung Salzsäure auszukommen. Der Sicherheit halber nimmt man etwas weniger, und so hat Raschig mit 20 ccm Phosphatlösung gearbeitet.

Nachdem man in 20 ccm der Lösung den genauen P_2O_5-gehalt durch Fällen mit (10 ccm) Magnesiamischung gewichtsanalytisch (als $Mg_2P_2O_7$) bestimmt hat, rechnet man, mit Hilfe der Angabe (S. 216) 0,003552 g P_2O_5 = 1 ccm $^{1}/_{10}$ n-HCl, aus, wieviel Kubikzentimeter Säure der aus 20 ccm Phosphatlösung erhaltene Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat bei der Titration verbrauchen muß. Bei der Gewichtsanalyse fand Raschig, daß seine Phosphatlösung den theoretischen Gehalt an P_2O_5 hatte; 20 ccm Phosphatlösung enthielten also 0,14208 g P_2O_5, und der aus diesem Volum erhaltene Niederschlag von $MgNH_4PO_4$ mußte 40 ccm $^{1}/_{10}$ n-HCl verbrauchen, nach der Proportion:

$$\begin{array}{lll} \text{g } P_2O_5 & \text{ccm HCl} & \\ 0{,}003552 : & 1 & = 0{,}14208 : x;\ x = 40 \text{ ccm.} \end{array}$$

Wir haben somit die Norm, womit die im folgenden erhaltenen Resultate zu vergleichen sind.

Man mißt nun 12 mal je 20 ccm Phosphatlösung in Bechergläser ab, fällt mit je 10 ccm Magnesiamischung und bringt die Niederschläge von $MgNH_4PO_4$, wenn sie nach den bekannten Regeln vollständig abgeschieden sind, auf ein Filter mit horizontalen Filterflächen, wie es S. 196 für die Filtration des Benzidinsulfats beschrieben wurde. Nach Raschigs Erfahrungen bietet nur diese Art Filter, auf denen der Niederschlag eine dünne horizontale Schicht bildet und das Filtrierpapier ganz vom Waschwasser be-

deckt werden kann, die Möglichkeit, die Mutterlauge durch so geringe Mengen Wasser zu verdrängen, daß der durch die Löslichkeit des Niederschlages verursachte Fehler verschwindend klein wird. Von diesem Prinzip läßt sich wahrscheinlich noch beim Waschen vieler anderer Niederschläge Gebrauch machen.

Nachdem der Niederschlag mit Hilfe der filtrierten Mutterlauge vollständig auf das Filter gebracht worden ist, saugt man die Lösung beim Versuch 1 so vollständig wie möglich ab; bei den übrigen 2 bis 12 jedoch nur so weit, daß noch keine Luft durch den Niederschlag gesogen wird, und gießt die in der unten stehenden Tabelle angegebenen Volume Waschwasser auf einmal über den betreffenden Niederschlag, in welchem sich also keine Risse gebildet haben dürfen. Das Waschwasser wird alsdann so vollständig wie möglich abgesogen und jeder Niederschlag samt Filter in der S. 197 beschriebenen Weise in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben von etwa 200 ccm Inhalt gebracht.

Man versetzt mit einem Tropfen Methylorange und titriert unter Umschwenken direkt mit $^1/_{10}$ n-HCl.

Die nachstehende Tabelle enthält für jeden der 12 Versuche die Mengen des angewandten Waschwassers, die verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n-HCl und bei den letzten Versuchen den durch die Löslichkeit des Niederschlages verursachten Verlust in Prozent:

Versuch Nr.	ccm Waschwasser	ccm $^1/_{10}$ n-HCl	% Verlust
1	0	45,1	—
2	1	42,6	—
3	2	41,7	—
4	3	40,6	—
5	4	40	—
6	5	40	—
7	10	40	—
8	20	39,8	0,5

Versuch Nr.	ccm Waschwasser	ccm $^1/_{10}$ n-HCl	% Verlust
9	40	39,6	1
10	80	39,2	2
11	160	38,7	3,5
12	320	37,2	7

Da, wie S. 218 berechnet, der theoretische Verbrauch an Säure 40 ccm ist, so kann man, wie die Tabelle zeigt, die Niederschlagsmenge, welche 0,14208 g P_2O_5 entspricht, schon mit 4 ccm Wasser so vollständig waschen, daß das noch etwa anhaftende Ammoniak aus der Mutterlauge keinen meßbaren Fehler mehr verursacht, und man kann die Wassermenge bis 10 ccm steigern, ohne einen meßbaren Verlust durch Auflösung des Niederschlages herbeizuführen.

Bei der Ausführung einer Phosphorsäurebestimmung nach der beschriebenen Methode empfiehlt es sich, so viel wie möglich die vorhin genannten Bedingungen einzuhalten. Man wird daher zweckmäßig eine Phosphatmenge, die ca. 0,15 g P_2O_5 entspricht, mit Magnesiamischung fällen, und das Filter von den S. 196 angegebenen Dimensionen wählen. Die Mutterlauge saugt man möglichst weit ab, ohne indes Risse in dem ausgebreiteten Niederschlage entstehen zu lassen, gießt 10 ccm Wasser auf einmal auf das Filter und, nachdem dieses abgelaufen ist, zur Sicherheit noch einmal 5 ccm. Schließlich saugt man ab, bis keine Tropfen mehr fallen. Der Niederschlag wird samt Filter in einen Kolben oder ein Becherglas gebracht und der Trichter mit möglichst wenig (etwa 20 ccm) Wasser nachgespült. Ein geringes Volum Flüssigkeit läßt den Farbenumschlag des Methylorangees besser erkennen als ein großes Volum. Man setzt nur einen Tropfen des Indicators hinzu und titriert unter Schwenken mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure bis auf rot. Man kann auch übertitrieren und mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge wieder bis auf hellgelb zurücktitrieren. Über die Berechnung s. S. 216.

Bestimmung der Phosphorsäure im Ammoniumphosphormolybdat. Kann in der Lösung eines Phosphats die Phosphorsäure nicht direkt durch Magnesiamischung als Magnesiumammoniumphosphat gefällt werden (S. 214), ist vielmehr eine Abscheidung durch Ammoniummolybdat erforderlich, so läßt sich die Phosphorsäure auch in dem gelben Niederschlage von Ammoniumphosphormolybdat volumetrisch bestimmen, wie F. Hundeshagen[1]) gezeigt hat. Das Verfahren besteht darin, den in Wasser suspendierten gelben Niederschlag nach Zusatz von Phenolphthalein mit Natronlauge bis zur Rotfärbung zu titrieren. Nach S. 210 tritt beim Titrieren von freier Phosphorsäure mit Phenolphthalein und Natronlauge Rotfärbung ein, wenn das sekundäre Natriumphosphat gebildet ist; oder allgemein, wenn eine saure Phosphatlösung, unter der genannten Umständen titriert, rot gefärbt wird, hat Bildung von sekundärem Phosphat stattgefunden.

Die komplizierte Gleichung, welche diese Umsetzung für den vorliegenden Fall darstellt, wird von den Autoren verschieden angegeben; sie stimmen darin überein, daß als Umsetzungsprodukt ein sekundäres Phosphat gebildet wird, und daß ein Molekül der gelben Verbindung, welche die Zusammensetzung $(MoO_3)_{12}(NH_4)_3PO_4$ hat, 23 Moleküle NaOH bis zum Farbenumschlag des Indicators erfordert. Die Ableitung dieses Verhältnisses wird leichter verständlich, wenn wir uns die Umsetzung in folgender Weise in einzelne Phasen zerlegt denken.

Betrachten wir zunächst die gelbe Verbindung, unter Hinzunahme von Wasser, als bestehend aus Molybdänsäure und tertiärem Ammoniumphosphat:

$$(MoO_3)_{12}(NH_4)_3PO_4 + 12\,H_2O = 12\,H_2MoO_4 + (NH_4)_3PO_4, \quad (1)$$

und nehmen ferner an, die Molybdänsäure wirke auf das Ammoniumphosphat unter Bildung von freier Phosphorsäure ein:

1) Chem.-Ztg. 18, 506 (1894).

$$24\,H_2MoO_4 + 2\,(NH_4)_3PO_4 = 2\,H_3PO_4 + \mathbf{3\,(NH_4)_2MoO_4} + 21\,H_2MoO_4. \qquad (2)$$

Wird nun dieses Gemisch unter Zusatz von Phenolphthalein mit Natronlauge neutralisiert, so erfordert (nach S. 206) die freie Phosphorsäure 4 NaOH:

$$2\,H_3PO_4 + \mathbf{4\,NaOH = 2\,Na_2HPO_4} + \mathbf{4\,H_2O}, \qquad (3)$$

das Ammoniummolybdat bleibt unverändert, und der Überschuß freier Molybdänsäure verbraucht 42 NaOH:

$$21\,H_2MoO_4 + \mathbf{42\,NaOH = 21\,Na_2MoO_4} + \mathbf{42\,H_2O}. \qquad (4)$$

Ziehen wir diese Gleichungen in eine zusammen, wobei nach (2) die linke Seite von (1) zu verdoppeln ist und nur die fettgedruckten Bestandteile links und rechts bestehen bleiben, so erhalten wir:

$$2\,[(MoO_3)_{12}(NH_4)_3PO_4] + 24\,H_2O + 46\,NaOH = 3\,(NH_4)_2MoO_4 + 2\,Na_2HPO_4 + 21\,Na_2MoO_4 + 46\,H_2O.$$

Nachdem wir noch auf beiden Seiten 24 H_2O abgezogen haben, bleibt:

$$2\,[(MoO_3)_{12}(NH_4)_3PO_4] + 46\,NaOH = 3\,(NH_4)_2MoO_4 + 2\,Na_2HPO_4 + 21\,Na_2MoO_4 + 22\,H_2O. \qquad (5)$$

Diese Gleichung zeigt also, worauf es ankommt, die Bildung eines sekundären Phosphats, Na_2HPO_4, und ferner, daß zur Bildung dieses Phosphats 1 Molekül der gelben Verbindung 23 Moleküle NaOH erfordert. Da nach Gleichung (5) 2 Moleküle der gelben Verbindung 1 Molekül P_2O_5 entsprechen, so zeigen also (nach derselben Gleichung) 46 . 40,01 g NaOH 142,08 g P_2O_5 an. Ist die Natronlauge normal, so entsprechen theoretisch 46 . 1000 ccm n-NaOH 142,08 g P_2O_5, oder 1 ccm n-NaOH entspricht $\frac{0,142}{46} = 0,003089$ g P_2O_5.

Nach den direkten Versuchen von Hundeshagen entspricht dagegen in Wirklichkeit 1 ccm n-NaOH 0,003077 g P_2O_5. Die Differenz läßt sich wohl durch den störenden

Einfluß der Ammoniumsalze bei der Titration mit Phenolphthalein erklären.

Ausführung. Soll die Berechnung der Phosphorsäure aus dem verbrauchten Volum Natronlauge mittels des konstanten Faktors 0,003077 allgemein gültig sein, so muß man in allen Fällen einen Niederschlag von der genauen Zusammensetzung $(MoO_3)_{12}(NH_4)_3PO_4$ erzeugen. Nun weichen aber die Vorschriften für die Fällung des gelben Niederschlages erheblich von einander ab; daher kommt es, daß einige Autoren ihm eine andere Formel zuschreiben, was für die Gewichtsbestimmung, wenn diese auf der Umwandlung des Niederschlages in Magnesiumammoniumphosphat beruht, ohne Bedeutung ist. Für den vorliegenden Fall ist es jedoch wichtig, die Versuchsbedingungen zu erfüllen, unter denen Hundeshagen seine konstanten Resultate erzielt hat.

Die Phosphatlösung enthält zweckmäßig nicht viel mehr als etwa 0,05 g P_2O_5, da sonst das Auswaschen des gelben Niederschlages zu zeitraubend ist. Freie Säure wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion abgestumpft und die Lösung mit einem geringen Überschuß Salpetersäure wieder angesäuert. Da Ammoniumsalze bekanntlich die Abscheidung des Niederschlages begünstigen, so fügt man, falls nicht durch Ammoniakzusatz genügend Ammoniumsalz gebildet wurde, so viel Ammoniumnitrat hinzu, daß 10 bis 20% davon vorhanden sind. Die für das Auswaschen bequeme körnig-krystallinische Beschaffenheit des Niederschlages erreicht man durch Zusatz einiger Prozente Ammoniumsulfat. Die Lösung wird nahe zum Sieden erhitzt und unter fortgesetztem Erwärmen und zeitweiligem Umrühren allmählich mit salpetersaurer Molybdänlösung vermischt, bis alle Phosphorsäure abgeschieden ist, d. h. ein neuer geringer Zusatz von Molybdänlösung keine Fällung mehr erzeugt. Ein größerer Überschuß ist zu vermeiden[1]). Sobald die Flüssigkeit klar geworden ist, wird

1) Eine geeignete Molybdänlösung stellt man dar, indem man ca. 500 g Molybdäntrioxyd in 1200 ccm Wasser und 700 ccm

sie mit Hilfe der Saugpumpe filtriert und der Niederschlag so lange mit einer etwa 1 proz. Lösung von Kaliumnitrat ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit höchstens noch ganz schwach sauer erscheint. Alsdann bringt man Filter samt Niederschlag in das Becherglas zurück, zerrührt das Ganze mit dem Glasstabe in 10 bis 50 ccm Wasser, versetzt mit genügend Phenolphthalein (vgl. S. 199) und titriert unter Schwenken mit der Natronlauge, bis der Niederschlag sich völlig gelöst hat und deutliche, dauernde Rotfärbung aufgetreten ist. Man kann auch, um sicher zu sein, daß aller vom Papier eingeschlossene Niederschlag gelöst ist, einen kleinen Überschuß an Lauge zusetzen und diesen mit einer auf die Lauge eingestellten Säure (Salz- oder Oxalsäure) zurückmessen.

Der Titer der Lauge ist zweckmäßig so gestellt, daß 1 ccm 0,001 g P_2O_5 anzeigt. Eine solche Lauge wäre demnach $\frac{1}{3,077}$ normal, da, wie oben gezeigt 1 ccm n-Lauge 0,003077 g P_2O_5 anzeigt.

Wenn auch die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure immer die Normalmethode bleiben wird, so gibt es doch zahlreiche Fälle, in denen die direkte Titration des Magnesiumammoniumphosphats oder des Molybdänniederschlages wertvolle Dienste leisten kann. Dies gilt besonders in bezug auf die Molybdänfällung, durch die bekanntlich die Phosphorsäure von allen Metallen getrennt werden kann. Es sei nur an die Analyse der Phosphate, des Phosphorkupfers, der Phosphorbronze u. a. erinnert.

Bestimmung der Phosphorsäure in ihren Verbindungen mit zwei- und dreiwertigen Metallen. Die Phosphorsäure verhält sich beim Sättigen mit Alkalien

---

Ammoniak (spez. Gew. 0,90) auflöst und die filtrierte Lösung in 300 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) gießt. Von dieser als Vorrat dienenden konzentrierten Lösung setzt man 575 ccm zu einer Mischung von 1200 ccm Wasser und 475 ccm Salpetersäure, um die zur Fällung dienende Lösung zu erhalten.

dem Methylorange und Phenolphthalein gegenüber in der Weise, daß die Bildung des primären Phosphats durch Entfärbung des Methyloranges, die des sekundären Phosphats durch Rotfärbung des Phenolphthaleins angezeigt wird (S. 209). Bei der auf diese Verhältnisse gegründeten Titration der Phosphorsäure läßt sich der Wirkungswert der Natronlauge aus den Gleichungen S. 209ff. leicht berechnen, weil, wie wir gesehen haben, die Sättigung der Säure mit Alkali unter Bildung von nur löslichen Salzen stufenweise und glatt verläuft. Ganz anders verläuft die Sättigung der Phosphorsäure durch die Oxyde oder Hydroxyde der zwei- und dreiwertigen Metalle, von denen Calcium, Magnesium, Aluminium und Eisen in betracht kommen.

Beim Schütteln von reiner Phosphorsäure mit Calciumcarbonat geht die Sättigung nicht weiter als bis zur Bildung von löslichem primärem Calciumphosphat (S. 206):

$$2\,H_3PO_4 + CaCO_3 = \underset{\text{prim. Phosphat}}{CaH_4(PO_4)_2} + CO_2 + H_2O. \qquad (1)$$

Daß sich weder sekundäres noch tertiäres Phosphat, $Ca_2H_2(PO_4)_2$ und $Ca_3(PO_4)_2$, die beide unlöslich sind, bildet, daß somit sämtliche Phosphorsäure sich in der vom überschüssigen Calciumcarbonat abfiltrierten Lösung befindet, hat Gerhardt[1]) durch direkte Versuche nachgewiesen; auf dieses Verhalten hat der genannte Autor eine Methode zur Bestimmung der freien Phosphorsäure in Superphosphaten gegründet. Die Lösung des so erhaltenen primären Calciumphosphats verhält sich gegen Methylorange neutral, genau so wie die Lösung des primären Natriumphosphats (S. 209).

Versetzt man die Lösung des primären Calciumphosphats mit Phenolphthalein und titriert mit Normal-Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, so enthält die Lösung sekundäres Natriumphosphat, während ein Teil Phosphor-

1) Chem.-Ztg. 29, 178 (1905).

säure in Form von unlöslichem tertiärem Calciumphosphat ausgefallen ist:

prim.Phosphat tert.Phosphat sek.Ph.

$$3\,CaH_4(PO_4)_2 + 8\,NaOH = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,Na_2HPO_4 + 8\,H_2O. \quad (2)$$

Auf diese Reaktion, bei der also 8 Moleküle **NaOH** 8 Moleküle **P_2O_5** anzeigen, haben W. Kalmann und K. Meissels[1]) eine Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten gegründet.

J. Bongartz hat im hiesigen Laboratorium[2]) die Vorgänge untersucht, die sich beim Sättigen von salzsauren Phosphatlösungen in Gegenwart von Chlorcalcium und Methylorange bzw. Phenolphthalein, abspielen.

Löst man sekundäres Calciumphosphat in Salzsäure, so bildet sich primäres Calciumphosphat und Chlorcalcium:

sekund. Ph. prim. Ph.

$$Ca_2H_2(PO_4)_2 + 2\,HCl = CaH_4(PO_4)_2 + CaCl_2. \quad (3)$$

Wird genau so viel Salzsäure zugesetzt, wie der Gleichung entspricht, so reagiert die Lösung gegen Methylorange neutral (S. 225).

Fügt man mehr Salzsäure hinzu, so viel z. B., daß alle Phosphorsäure frei wird:

$$3\,Ca_2H_2(PO_4)_2 + 12\,HCl = 6\,H_3PO_4 + 6\,CaCl_2, \quad (4)$$

so enthält die Lösung in beiden Fällen keinen Überschuß von Chlorcalcium, insofern als dessen Menge nur aus dem angewandten sekundären Phosphat stammt. Im zweiten Falle reagiert die Lösung infolge des Gehaltes an freier Phosphorsäure sauer gegen Methylorange. Neutralisiert man jedoch mit Natronlauge bis zum Verschwinden der Rotfärbung, so enthält die Lösung, wie im ersten Falle (3), primäres Phosphat und Chlorcalcium, außerdem aber noch indifferentes Chlornatrium:

---

1) Zeitschr. f. analytische Chemie 33, 764 (1894).

2) Archiv d. Pharmazie 222, 846 (1884).

$$\overset{\text{prim. Phosphat}}{6\,H_3PO_4 + 6\,CaCl_2 + 6\,NaOH = 3\,CaH_4(PO_4)_2} + 3\,CaCl_2 + 6\,NaCl + 6\,H_2O. \qquad (5)$$

Titriert man nun eine solche gegen Methylorange neutrale Lösung von primärem Calciumphosphat, die also keinen Überschuß (im vorher definierten Sinne) von Chlorcalcium enthält, auf Zusatz von Phenolphthalein mit Natronlauge, so findet folgende Umsetzung statt:

$$\overset{\text{prim. Phosphat}}{4\,CaH_4(PO_4)_2} + 4\,CaCl_2 + 12\,NaOH = \overset{\text{tert. Ph.}}{2\,Ca_3(PO_4)_2} + \overset{\text{sek. Ph.}}{Ca_2H_2(PO_4)_2} + \overset{\text{sek. Ph.}}{2\,Na_2HPO_4} + 8\,NaCl + 12\,H_2O. \qquad (6)$$

Die durch Phenolphthalein angezeigte Sättigung geht somit wieder bis zur Bildung von löslichem sekundärem Natriumphosphat, Na_2HPO_4, und daneben bis zur Bildung von unlöslichem tertiärem und sekundärem Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$ und $Ca_2H_2(PO_4)_2$.

Der Phosphorsäuregehalt berechnet sich aus dem Verbrauch an Lauge aufgrund des Verhältnisses: **3 Moleküle NaOH entsprechen 1 Mol. P_2O_5.**

Fügt man endlich zu der eine beliebige Menge Salzsäure enthaltenden Lösung eines Phosphats einen Überschuß von Chlorcalcium und darauf Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, so fällt bekanntlich alle Phosphorsäure in Form von tertiärem Phosphat:

$$2\,H_3PO_4 + 3\,CaCl_2 + 6\,NH_3 = \overset{\text{tert. Ph.}}{Ca_3(PO_4)_2} + 6\,NH_4Cl. \qquad (7)$$

Fügt man jedoch, anstatt Ammoniak, Methylorange und darauf Natronlauge nur bis zum Verschwinden der Rotfärbung hinzu, so bleibt noch alles gelöst, und die Lösung enthält, nach Gleichung (5) primäres Phosphat, aber außerdem einen Überschuß an Chlorcalcium, und wenn man jetzt nach Zusatz von Phenolphthalein mit Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert, so tritt folgende Umsetzung ein:

prim. Phosphat tert. Phosphat

$$CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaCl_2 + 4\,NaOH = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,NaCl + 4\,H_2O. \quad (8)$$

Unter diesen Umständen fällt also alle Phosphorsäure in Form von tertiärem Phosphat aus, und es entsprechen 4 Moleküle NaOH 1 Mol. P_2O_5.

Der zuletzt besprochene Fall ist derjenige, der für die Ausführung der Bestimmung von Wichtigkeit ist; es ist der Fall, wo eine salzsaure Phosphatlösung so viel Chlorcalcium enthält, daß alle Phosphorsäure beim Neutralisieren als tertiäres Phosphat ausfallen kann; dieses findet statt, wenn man ein tertiäres Phosphat in Salzsäure löst, aber auch, wenn man die saure Lösung eines beliebigen Phosphats mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt.

Für die Phosphate des Eisens und Aluminiums ist folgendes Verhalten von Wichtigkeit. Aus einer Ferrichloridlösung, die genügend Phosphorsäure enthält, fällt im Überschuß hinzugefügtes Ammoniak alles Eisen als tertiäres Ferriphosphat aus:

tert. Phosphat

$$3\,H_3PO_4 + 3\,FeCl_3 + 9\,NH_3 = Fe_3(PO_4)_3 + 9\,NH_4Cl. \quad (9)$$

Der Niederschlag kann mit Essigsäure, worin er unlöslich ist, ausgewaschen werden.

Löst man den Niederschlag in Salszäure:

$$Fe_3(PO_4)_3 + 9\,HCl = 3\,H_3PO_4 + 3\,FeCl_3, \quad (10)$$

so hat man also eine Lösung, welche die vorhin genannte, zur Bildung von tertiärem Phosphat genügende Menge Phosphorsäure enthält. Diese Lösung reagiert auf hinzugefügtes Methylorange natürlich sauer.

Sättigt man die Lösung bis zum Verschwinden der roten Färbung, so erfolgt folgende Reaktion:

sekund. Ph.

$$3\,H_3PO_4 + 3\,FeCl_3 + 6\,NaOH = Fe_2H_3(PO_4)_3 + FeCl_3 + 6\,NaCl + 6\,H_2O; \quad (11)$$

hier reagiert also erst das sekundäre Phosphat neutral gegen Methylorange, während bei den Alkali- und Calciumverbindungen schon die primären Phosphate neutral reagieren (S. 209, 225). Dies hängt mit dem schwach basischen Charakter des Ferriions zusammen.

Geht man nun von der vorhin erreichten Sättigungsstufe aus, fügt Phenolphthalein zur Lösung und titriert mit Natronlauge bis zur Rotfärbung, so fällt alles Eisen als tertiäres Phosphat aus, nach dem Schema:

$$\underset{\text{sekund. Ph.}}{Fe_2H_3(PO_4)_3} + FeCl_3 + 3\,NaOH = \underset{\text{tert. Ph.}}{Fe_3(PO_4)_3} + 3\,NaCl + 3\,H_2O. \qquad (12)$$

2 Moleküle **NaOH** entsprechen demnach **1** Mol. P_2O_5.

Was für Eisen gesagt wurde, gilt auch für Aluminium. Für die Praxis kommt der Fall in betracht, daß sich geringe Mengen von Eisen- und Aluminiumphosphat neben großen Mengen Calciumphosphat befinden. Wird die salzsaure Lösung sämtlicher Phosphate mit Ammoniak neutralisiert, so fallen die tertiären Phosphate von Calcium, Eisen und Aluminium aus (7) (9); aus dem Niederschlage wird Calciumphosphat mit Essigsäure ausgezogen, die unlöslichen Phosphate von Eisen und Aluminium werden in Salzsäure gelöst (Gleichung 10). In jeder der beiden Lösungen wird die Phosphorsäure titriert.

Im einzelnen gestaltet sich die Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Calcium, Magnesium, Eisen und Tonerde, z. B. in den Düngemitteln, nach Bongartz, wie folgt.

Die filtrierte salzsaure Lösung von 4 g Substanz (bei wenig Fe, Al von 8 g) wird mit Ammoniak gefällt, mit Essigsäure wieder stark angesäuert, einige Minuten stehen gelassen und filtriert. Eisen- und Aluminiumphosphat werden mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Filtrat und Waschwasser bringt man durch Wasserzusatz auf ein bestimmtes Volum (V).

a) Bestimmung der P_2O_5 im $FePO_4$ und $AlPO_4$. Der Niederschlag wird nach Durchstoßen des Filters in einen Kolben gespritzt und das Filter mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen, so daß die gesamte Lösung des Niederschlages etwa 150 ccm beträgt. Man versetzt mit Methylorange und Natronlauge bis zum Verschwinden der roten Färbung (11). Alsdann fügt man Phenolphthalein hinzu und titriert mit $^1/_4$ n-NaOH bis auf rot (12). Werden bei der letzten Operation C ccm $^1/_4$ n-NaOH verbraucht, so enthielt die Einwage $\frac{0,07104}{4}$ C g P_2O_5 an Eisen und Aluminium gebunden. Der Zahlenfaktor ergibt sich aus dem oben aus Gleichung (12) abgeleiteten Verhältnis:

$$
\begin{aligned}
&\text{2 Moleküle NaOH} &&= \text{1 Mol. } P_2O_5 \\
&\qquad\qquad 40,01 && \qquad 142,08 \\
&2 \,.\, 40,01 \text{ g NaOH} &&= 142,08 \text{ g } P_2O_5 \\
&\text{2000 ccm n-NaOH} &&= 142,08 \text{ g } P_2O_5 \\
&\text{1 ccm n-NaOH} &&= 0,07104 \text{ g } P_2O_5 \\
&\text{1 ccm } ^1/_4 \text{ n-NaOH} &&= \frac{0,07104}{4} \text{ g } P_2O_5 \\
&\text{C ccm } ^1/_4 \text{ n-NaOH} &&= \frac{0,07104}{4} \text{ C } P_2O_5.
\end{aligned}
$$

b) Bestimmung der an Calcium, Magnesium und Alkalien gebundenen Phosphorsäure. Von dem Volum V bringt man einen Teil, der 2 g Substanz entspricht, in ein Becherglas, setzt einige Tropfen Salzsäure sowie eine geringe Menge einer eisen- und aluminiumfreien Chlorcalciumlösung (1 : 10) hinzu, erhitzt zum Sieden und tröpfelt unter Umrühren so viel Ammoniak hinzu, daß die Lösung noch sauer reagiert. Der größte Teil der Phosphorsäure fällt hierbei als sekundäres Phosphat, $Ca_2H_2(PO_4)_2$ aus; bei weiterem Zusatz von Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion fällt auch, infolge des Zusatzes von Chlorcalcium, die übrige, an Alkali oder Magnesia gebundene Phosphorsäure, und zwar jetzt alle als tertiäres Calciumphosphat aus (7). Magnesia geht dabei nur spurenweise

in den Niederschlag über. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit Wasser, dem man etwas Kalilauge zugegeben, so lange ausgewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach auf Chlor reagiert. Alsdann bringt man den Niederschlag, wie unter a) angegeben, mit Salzsäure und Wasser in einen Kolben, so daß die Lösung 300 bis 350 ccm beträgt, fügt noch ein wenig Chlorcalciumlösung und Methylorange hinzu und sättigt mit Natronlauge bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Die Lösung enthält jetzt nach (5) primäres Phosphat und einen Überschuß von Chlorcalcium. Schließlich wird auf Zusatz von Phenolphthalein mit $^1/_4$ n-NaOH bis zur Rotfärbung titriert, wobei alle Phosphorsäure nach (8) als tertiäres Phosphat ausfällt. Werden hierbei C ccm $^1/_4$ n-NaOH verbraucht, so enthielten die zur Titration verwendeten 2 g Substanz $\frac{0,03552}{4}$ C g P_2O_5 an Calcium (Magnesium, Alkalien) gebunden. Dieser Faktor ergibt sich, ähnlich wie der unter a), aus dem Verhältnis: 4 Moleküle NaOH = 1 Mol. P_2O_5, welches aus der Gleichung (8) abgeleitet wurde, und aus der Stärke der $^1/_4$ n-Natronlauge.

Folgende Punkte sind bei der Ausführung der Methode zu beachten. Wie schon erwähnt, muß die Chlorcalciumlösung frei sein von Al und Fe, weil sonst bei der Überführung in primäres Phosphat ein Teil Phosphorsäure als $AlPO_4$ oder $FePO_4$ ausfallen würde. Aus demselben Grunde muß die Natronlauge frei sein von Al; sie muß ebenfalls frei sein von Carbonat, wegen der Anwendung von Phenolphthalein. Die Natronlauge kann gegen Salzsäure wie gewöhnlich eingestellt werden; besser ist es, sie nach der Methode selbst gegen eine salzsaure Lösung von tertiärem Calciumphosphat (unter Zusatz von etwas $CaCl_2$), deren Gehalt an P_2O_5 nach der Molybdänmethode genau ermittelt wurde, einzustellen.

Beim Sättigen der sauren Calciumphosphatlösungen mit Natronlauge geht die rote Farbe des Methylorangen

nicht plötzlich in gelb über; jedoch ist der Übergang, bei welchem auch schon Abscheidung des tertiären Calciumphosphats beginnt, genügend scharf zu erkennen. Bei der Sättigung der sauren Lösung von Eisen-Aluminiumphosphat in Gegenwart von Methylorange tritt, infolge von Hydrolyse, Abscheidung von sekundärem oder tertiärem Eisen- und Aluminiumphosphat schon vor dem Verschwinden der Rotfärbung ein. Als Endreaktion gilt jedoch das Auftreten der blaßgelben Farbe.

Es verdient noch beachtet zu werden, daß jede Titration in derselben Flüssigkeit wiederholt werden kann, man braucht nur die ausgefällten Phosphate wieder in Salzsäure zu lösen und auf Zusatz von Methylorange mit Natronlauge zu sättigen, um die Titration auf Zusatz von Phenolphthalein von neuem ausführen zu können.

Die Bongartzsche Methode macht keinen Anspruch auf höchste Genauigkeit; wird diese verlangt, so bleibt die gewichtsanalytische Bestimmung nach dem Molybdänverfahren immer die Normalmethode. (Vgl. hierüber Classen, Ausgewählte Methoden I, 805—827.) Für technische Zwecke jedoch verdient die beschriebene Methode volle Beachtung.

Arsensäure.

Die acidimetrische Bestimmung im Magnesiumammoniumarsenat geschieht in derselben Weise wie die der Phosphorsäure in dem entsprechenden Phosphatniederschlage, nach S. 213ff.

Nach der Gleichung (vgl. S. 215):

$$2\,MgNH_4AsO_4 + 4\,HCl = MgH_4(AsO_4)_2 + MgCl_2 + 2\,NH_4Cl$$
$$As_2O_5 = 239{,}92 \quad 4.36{,}47$$

entspricht 1 ccm $\frac{n}{10}$-HCl 0,005748 g As_2O_5.

Wolframsäure.

Die Wolframsäure H_2WO_4 zeichnet sich durch ihre Unlöslichkeit in Säuren aus, und das daraus durch Glühen

erhaltene Wolframtrioxyd WO_3 durch seine Feuerbeständigkeit. Die gewichtsanalytische Bestimmung ist daher in allen Fällen die einfachste, wo keine anderen in Säure unlöslichen Körper zugegen sind. In den meisten Fällen jedoch ist die durch Zersetzung der Substanz mit Säuren erhaltene Wolframsäure mit Kieselsäure verunreinigt, z. B. beim Auflösen von Erzen, Wolframstahl und wolframreichen Legierungen, und alsdann wird eine umständliche Trennung der beiden Säuren nötig (s. Classen, Ausgewählte Methoden I). Diese Trennung kann wie F. Hundeshagen[1]) gezeigt hat, durch die volumetrische Bestimmung der Wolframsäure umgangen werden; denn hierbei stört die Kieselsäure nicht.

Hat man die Wolframsäure samt etwa vorhandener Gangart und Kieselsäure abgeschieden, so wäscht man den abfiltrierten Rückstand zunächst mit 5 bis 10proz. Salzsäure aus, bis alle gelösten Bestandteile entfernt sind, und verdrängt alsdann die Salzsäure vollständig durch Waschen mit 5 bis 10proz. Kaliumnitratlösung (mit Wasser allein würde die Wolframsäure in kolloidaler Form durchs Filter gehen). Rückstand und Filter bringt man in eine Porzellanschale oder einen kleinen Kolben, verrührt das Ganze mit einer nicht zu kleinen Menge Wasser, erhitzt zum Sieden und titriert mit $^1/_5$ n-Natronlauge auf Zusatz von Phenolphthalein, bis die Wolframsäure gelöst und bleibende Rotfärbung eingetreten ist. Den kleinen Überschuß von Lauge titriert man mit $^1/_5$ n-HCl zurück. Die Versuche haben ergeben, daß die Umsetzung genau nach der Gleichung:

$$\begin{array}{ll} WO_3 & + \; 2\,NaOH = Na_2WO_4 + H_2O \\ W = 184 & \quad 2 \, . \, 40{,}001 \end{array}$$

verläuft, daß also 1 ccm n-NaOH 0,092 g W, oder 1 ccm $^1/_5$ n-NaOH 0,0184 g W entspricht[2]).

---

1) Chem.-Ztg. 18, 547 (1894).

2) Nach freundlicher Privatmitteilung von E. Petrich läßt sich wolframhaltiges Material leicht mit Ammoniumpersulfat aufschließen, wenn man es pulverisieren kann, z. B. Ferrowolfram von

S. C. Lind und B. C. Trueblood[1]) haben die Methode an Wolfram- und Chrom-Wolframstahl geprüft und empfehlen sie.

Fluorwasserstoffsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Nach J. Zellner[2]) läßt sich die Fluorwasserstoffsäure acidimetrisch bestimmen, indem man zu der Säure in einer Platinschale einen ziemlichen Überschuß von z. B. $^1/_2$ n-Natronlauge zusetzt, kurze Zeit aufkocht und den Überschuß der Lauge unter Anwendung von Phenolphthalein zurücktitriert. Titriert man in der Kälte, so findet man untereinander stimmende, aber bedeutend zu niedrige Zahlen. Nach der Gleichung:

$$\begin{array}{ccc} NaOH & + & HF = NaF + H_2O \\ 40{,}01 & & 20{,}01 \\ 1\ ccm\ n\text{-} & & 0{,}02001\ g \end{array}$$

entspricht 1 ccm $^1/_2$ n-NaOH 0,010005 g HF.

Das Abmessen der Säure muß mit Pipetten geschehen, welche dicht mit Paraffin überzogen sind. Der genaue Inhalt der Pipette muß natürlich nach dem Paraffinieren festgestellt werden. Selbstredend müssen auch alle anderen Glasgefäße, die zum Aufnehmen der Säure dienen, gut paraffiniert sein, falls keine Platingefäße zur Verfügung stehen.

---

wenigstens 40% W. Man bringt eine Schicht Persulfat auf den Boden eines geräumigen Platintiegels, darauf 0,25 bis 0,5 g der fein gebeutelten Substanz, überschichtet mit Persulfat und erhitzt den Tiegel mit einer kleinen Flamme. Dabei hat man nur acht zu geben, daß kein Schäumen und Verspritzen stattfindet. Schäumen verhindert man durch Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure. Man verdampft, bis alle Schwefelsäuredämpfe verjagt sind, nimmt mit verdünnter Schwefelsäure auf und wäscht den Rückstand bis zum Verschwinden der sauren Reaktion. Die auf diesem Wege erhaltene Wolframsäure ist gelb und ganz unlöslich.

1) Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 477 (1907).

2) Monatshefte f. Chem. 18, 749 (1897).

Daß Phenolphthalein der beste Indicator bei der Titrierung der Flußsäure ist, und daß Methylorange und Lackmus gänzlich unbrauchbar sind, hatten schon T. Haga und Y. Osaka[1]) festgestellt. Aus der Tatsache, daß beim Neutralisieren von Flußsäure mit Alkali der Farbenumschlag des Methylorangės nicht scharf ist, sondern aus rot allmählich durch gelbrot in gelb erfolgt, wie dies beim Titrieren schwacher Säuren, z. B. Essigsäure der Fall ist, könnte man zunächst schließen, daß die Flußsäure zu den schwachen Säuren zu rechnen ist. Den Maßstab für die Stärke einer Säure bildet bekanntlich die elektrolytische Dissoziation, und diese wird zahlenmäßig ausgedrückt durch den Bruchteil der Gesamtsäuremenge, der in Ionen gespalten ist. Nun sind von einer normalen Flußsäure, d. h. einer solchen, die 1 Mol HF im Liter enthält, annähernd 3% der Gesamtmenge in Ionenform vorhanden, während die drei anderen Halogenwasserstoffsäuren bis zu 80% dissoziiert sind. Säuren, deren Dissoziation zwischen 1% und 10% beträgt, betrachtet man dem Übereinkommen gemäß als mittelstarke Säuren, demgemäß muß man die Flußsäure zu dieser Klasse Säuren rechnen. Es besteht also, von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, ein erheblicher Unterschied zwischen Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure und der Flußsäure. Anderseits aber ist die Flußsäure eine sehr reaktionsfähige Säure, sie greift alle Metalle an, die von Salzsäure gelöst werden, außerdem auch Kupfer und Silber, ferner Glas. Das abweichende Verhalten gegenüber den Indicatoren erklärt sich durch die Annahme, daß der Fluorwasserstoff in wässeriger Lösung nicht der einfachen Formel HF, sondern einer polymeren Formel H_2F_2 entspricht, womit auch die Tatsache im Einklang steht, daß die Flußsäure saure Salze bildet, z. B. NaF, HF, die man von der Säure $H . HF_2$ ableiten kann (vgl. die ähnlichen Verhältnisse bei der Schwefelsäure (S. 183):

$$NaOH + H . HF_2 = NaHF_2 + H_2O.$$

1) Chem. News 71, 98 (1895).

Die Sättigung der Flußsäure durch Alkali erfolgt daher stufenweise:

$$H.HF_2 + NaOH = NaHF_2 + H_2O,$$
$$NaHF_2 + NaOH = 2\,NaF + H_2O.$$

Während nun das saure Salz auf Methylorange als schwache Säure einwirkt und den allmählichen Farbenübergang hervorruft, zeigt das viel empfindlichere Phenolphthalein erst Rötung, wenn nach Bildung von NaF der erste Tropfen Natronlauge im Überschuß vorhanden ist[1]).

Eine solche Titration gibt natürlich nur brauchbare Werte, wenn die Flußsäure keine anderen Säuren enthält. Ein zuweilen vorkommender Gehalt an Schwefelsäure bleibt beim Verdampfen der Flußsäure bei 100° zurück und kann durch Titration bestimmt werden. Größere Schwierigkeit macht die Ermittelung eines Gehaltes an Kieselfluorwasserstoffsäure. Eine Methode hierfür hat J. Katz[2]) angegeben; allein die Beschreibung ist konfus, und die Notwendigkeit, je nach dem Gehalt an Kieselfluorwasserstoffsäure mit verschiedenen Faktoren zu rechnen, macht die Methode wenig empfehlenswert, weshalb hier nur auf die Quelle verwiesen wird.

Die Titration der reinen Kieselfluorwasserstoffsäure ist besonders wichtig für die Bestimmung des Fluors. Erhitzt man fluorhaltige Substanzen mit überschüssiger Kieselsäure und konzentrierter Schwefelsäure und leitet das dadurch gebildete Siliciumfluorid in Wasser, so bildet sich Kieselfluorwasserstoffsäure, aus deren Menge das Fluor berechnet wird[3]).

$$4\,HF + SiO_2 = SiF_4 + 2\,H_2O,$$
$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = H_2SiF_6 + Si(OH)_4$$

Man kann die Titration in zweierlei Weise ausführen.
1. Nach F. Stolba[4]). Man übersättigt die Lösung mit

1) Vgl. auch F. Winteler, Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, 33.
2) Chem.-Ztg. 28, 356, 387 (1904).
3) Siehe A. Classen, Ausgewählte Methoden II, 424 ff.
4) Zeitschr. f. analyt. Chemie 3, 298 (1864).

normaler, oder bei geringen Mengen mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge und titriert unter Zusatz von Lackmus mit Salzsäure in der Siedehitze zurück. Die direkte Titration mit der Lauge läßt sich nicht ausführen, weil die Siliciumfluorwasserstoffsäure in der Siedehitze etwas flüchtig ist. Die Neutralisation erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\substack{144{,}32\,\text{g} \\ 114\,\text{F}}}{H_2SiF_6} + \underset{6\,.\,1000\,\text{ccm}}{6\,KOH} = 6\,KF + Si(OH)_4 + 2\,H_2O. \qquad (1)$$

1 ccm n-KOH entspricht also $\frac{0{,}14432}{6} = 0{,}02405$ g H_2SiF_6 oder $\frac{0{,}114}{6} = 0{,}019$ g F.

H. Offermann[1]) titriert unter Anwendung von Cochenille als Indicator und empfiehlt, die Lauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion (Violettfärbung) zuzusetzen.

Nach N. Sahlbom und W. Hinrichsen[2]), welche die Methode im hiesigen Laboratorium zur Bestimmung des Fluors in Mineralwassern angewandt haben, kann man die Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure auch auf dem Wasserbade erwärmen und dann mit Normal-Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein oder Lackmus titrieren.

2. Nach F. P. Treadwell[3]). Man versetzt die zu titrierende Lösung der Säure mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols und titriert bei gewöhnlicher Temperatur mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge oder einer Barytlösung von bekanntem Wirkungswerte unter Zusatz von Phenolphthalein.

Unter diesen Umständen verläuft die Neutralisation nach den Gleichungen:

$$\underset{144{,}32\,\text{g}}{H_2SiF_6} + \underset{2\,.\,1000\,\text{ccm}}{2\,KOH} = K_2SiF_6 + 2\,H_2O, \qquad (2)$$

$$H_2SiF_6 + Ba(OH)_2 = BaSiF_6 + 2\,H_2O.$$

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 615.
2) Berichte d. deutschen chem. Ges. 39, 2609 (1906).
3) Lehrb. d. analyt. Chemie II, 485, 5. Aufl. (1911).

1 ccm $^1/_{10}$ n-KOH entspricht somit $\frac{0,014432}{2} = 0,007216$ g H_2SiF_6 oder $\frac{0,0114}{2} = 0,0057$ g F.

Die Titration nach diesem Verfahren, bei dem die Siliciumfluorwasserstoffsäure, wie die Gleichung zeigt, als zweibasische Säure fungiert, beruht darauf, daß das gebildete Kaliumsiliciumfluorid, infolge seiner Unlöslichkeit in verdünntem Alkohol, der weiteren Einwirkung der Kalilauge entzogen wird. Das entsprechende Natriumsalz ist jedoch nicht unlöslich, und deshalb kann Natronlauge zur Titration nicht benutzt werden. Diese würde auf das Natriumsiliciumfluorid weiter einwirken nach der Gleichung:

$$Na_2SiF_6 + 4\,NaOH = 6\,NaF + Si(OH)_4,$$

und der Endpunkt der Reaktion würde wegen des allmählichen Farbenüberganges undeutlich werden.

Das verschiedene Verhalten der Siliciumfluorwasserstoffsäure bei den zwei Methoden kann erklärt werden durch die Annahme, daß die Säure in Gegenwart von Alkali leicht hydrolytisch in Kieselsäure und Flußsäure gespalten wird. Beschleunigt man die Hydrolyse durch Anwendung von Wärme, so erhält man scharfe Endreaktionen nach der ersten Methode. Verhindert man die Hydrolyse dadurch, daß man durch Ausfällen des Kalium- oder Baryumsiliciumfluorids diese Salze der Einwirkung des Alkalis entzieht, so gibt die zweite Methode genaue Resultate.

Zur Zeit, als die Ursachen des vorhin genannten eigentümlichen Verhaltens der Säure noch nicht recht erkannt waren und einander widersprechende Angaben über die Titrationen vorlagen (vgl. auch S. 241), hatte S. L. Penfield[1]) vorgeschlagen, die Lösung der Siliciumfluorwasserstoffsäure mit Chlorkalium und Alkohol zu versetzen, wodurch also Kaliumsiliciumfluorid ausgefällt und eine der Siliciumfluorwasserstoffmenge äquivalente Menge Salzsäure

1) Chem. News 39, 179 (1879).

frei wird, und letztere Säure auf Zusatz von Cochenilletinktur mit Normalalkali direkt zu titrieren. Für gewöhnliche Zwecke genügen wohl die unter 1. und 2. beschriebenen Methoden. Jedoch empfiehlt Treadwell die Penfieldsche Methode als die geeignetste für Bestimmung von Fluor in Bier[1]).

Dieser Methode liegt die Reaktion zugrunde:

$$H_2SiF_6 + 2\,KCl = K_2SiF_6 + 2\,HCl.$$
144,32
114 F

Beim Titrieren der frei gewordenen Salzsäure mit n-NaOH besteht also die Äquivalenz:

$$\begin{array}{llll} 2\,NaOH & : 2\,HCl : & H_2SiF_6 : & 6\,F, \\ 2 . 1000\text{ ccm} & & 144{,}32 & 114 \end{array}$$

d. h. es entspricht 1 ccm n-NaOH (wie S. 238) 0,07216 g H_2SiF_6 oder 0,057 g F.

Die Titration nach Methode 1 muß in der heißen Flüssigkeit geschehen, um der S. 238 gegebenen Erklärung gemäß die Hydrolyse und damit die vollständige Umsetzung nach Gleichung (1) zu beschleunigen, mit anderen Worten einen scharfen Farbenumschlag zu erzielen.

Fügt man zur Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure eine Lösung von Chlorcalcium im Überschuß und titriert mit Normal- oder $^1/_2$ n-Natronlauge und Methylorange bei gewöhnlicher Temperatur, so wird nach L. Schucht und W. Möller[2]) ein scharfer Farbenumschlag von rot in gelb erhalten, wenn 6 Moleküle NaOH verbraucht sind. Dem Titrationsvorgang kann man folgende Gleichung zugrunde legen:

$$H_2SiF_6 + 3CaCl_2 + 6\,NaOH = 3\,CaF_2 + 6\,NaCl + Si(OH)_4 + 2\,H_2O,$$

---

1) F. P. Treadwell und A. A. Koch, Zeitschr. f. analyt. Chemie 43, 469 (1904).

2) Berichte d. deutschen chem. Ges. 39, 3693 (1906); vgl. auch Schucht, Zeitschr. f. angew. Chemie 1906, 183.

und es entspricht, wie S. 237, 1 ccm n-NaOH 0,02405 g H_2SiF_6 oder 0,019 g F.

Die Wirkung des Chlorcalciumzusatzes läßt sich in folgender Weise erklären. Kieselfluorwaserstoffsäure wird durch Chlorcalcium nicht gefällt, weil Calciumsiliciumfluorid sehr leicht löslich ist, selbst in verdünntem Alkohol. Man kann daher folgende Umsetzung annehmen:

$$H_2SiF_6 + CaCl_2 \rightleftarrows CaSiF_6 + 2\,HCl, \qquad (1)$$

die aber jedenfalls einen Gleichgewichtszustand darstellt. Wird nun die gebildete HCl durch die Natronlauge neutralisiert, so verläuft die Reaktion zu Ende, so daß der Umschlag von rot in gelb nach Zusatz von 2 NaOH stattfinden müßte, wenn nicht das $CaSiF_6$ leicht hydrolysierbar wäre. Infolge der Hydrolyse finden aber weitere Reaktionen statt:

$$CaSiF_6 = CaF_2 + SiF_4,$$
$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + 3\,Si(OH)_4,$$

und die H_2SiF_6 wird durch das überschüssige $CaCl_2$ wieder unter Bildung von HCl nach (1) zersetzt; man titriert daher bis zum Schluß nur die Salzsäure.

Bei der direkten Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Natronlauge und Methylorange bei gewöhnlicher Temperatur (in Abwesenheit von $CaCl_2$) tritt zuerst ein Umschlag von rot in gelb ein, wenn 2 NaOH verbraucht sind nach der Gleichung:

$$H_2SiF_6 + 2\,NaOH = Na_2SiF_6 + 2\,H_2O.$$

Danach tritt immer wieder Rötung ein, aber in unbestimmter Weise, weil das Na_2SiF_6 langsam hydrolysiert. Durch vermehrten Wasserzusatz wird die Hydrolyse verstärkt, wie Schucht und Möller festgestellt haben; aber scharfe Resultate lassen sich auf diese Weise nicht erzielen.

Die Ausführung besteht einfach darin, die H_2SiF_6-Lösung mit überschüssiger neutraler Chlorcalciumlösung zu versetzen und nach Hinzufügen von Methylorange mit n-NaOH bis auf gelb zu titrieren. Die Lösung bleibt, wenig-

stens so lange die Titration dauert, klar; man muß daher annehmen, daß das Calciumfluorid der Kieselsäure oder diese dem Calciumfluorid gegenüber die Rolle eines Schutzkolloids spielt (s. das Inhaltsverzeichnis).

Die für die Fabrikation des Kieselfluornatriums wichtige Frage der Bestimmung von Kieselfluorwasserstoffsäure neben anderen Mineralsäuren ist von S. Kohn und L. Wessely, sowie von S. Hönig[1]) bearbeitet worden, worauf hier nur hingewiesen wird. Das Verfahren des letztgenannten Autors beruht, wie dieser selbst zugibt, nicht auf theoretisch streng richtiger Grundlage; es besteht darin, die Säure kalt unter Anwendung von Methylorange, und darauf heiß unter Anwendung von Phenolphthalein zu titrieren, wobei also angenommen wird, daß die Säure sich ähnlich verhält wie die Phosphorsäure (vgl. S. 209). Diese Annahme ist, wie Sahlbom und Hinrichsen (S. 237) festgestellt haben, unzutreffend. Aus allen Publikationen über die Frage geht hervor, daß bezüglich der Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure und ihrer Verbindungen noch Unklarheit herrscht und daß diese ganze Frage von neuem wissenschaftlich bearbeitet werden muß.

Bestimmung der Borsäure.

Freie Borsäure färbt, ähnlich wie Kohlensäure, blaue Lackmustinktur violett; auf Methylorange wirkt sie gar nicht ein, d. h. eine schwach gelbe Lösung dieses Indicators wird durch Borsäurelösung nicht gerötet. Versetzt man also die Lösung eines Alkaliborats mit Methylorange und nach und nach mit Salzsäure, so bleibt die Lösung, obschon immer mehr Borsäure frei wird, so lange gelb gefärbt, bis alles Alkali durch Salzsäure gesättigt ist. Dieses Verhalten gestattet, das Alkali in den Boraten mit Normalsäure zu titrieren, ohne Rücksicht auf die Borsäure zu nehmen; die Titration verläuft genau so, als ob die Substanz nicht Alkaliborat, sondern Alkalihydroxyd oder -carbonat wäre. Um

1) Chem.-Ztg. 31, 204, 1207 (1907).

aber aus einer solchen Titration die Menge der an Alkali gebundenen Borsäure berechnen zu können, müßte man wissen, ob ein Metaborat, $NaBO_2$, oder ein Tetraborat, $Na_2B_4O_7$, vorliegt.

Versetzt man eine wässerige Borsäurelösung mit Phenolphthalein und darauf allmählich mit Natronlauge, so bleibt die Lösung zunächst farblos, ein Zeichen dafür, daß die noch freie Borsäure auf diesen, gegen schwache Säuren empfindlicheren Indicator einwirkt. Allein die Rötung tritt bei fortgesetztem Zufügen von Lauge ein, lange bevor alle Borsäure an Natron gebunden ist, so daß auch unter diesen Umständen eine Titration der Borsäure nicht möglich ist. Fügt man aber alsdann Glycerin oder Mannit hinzu, so wird die Lösung, wie R. T. Thomson[1]) gefunden hat, wieder entfärbt; die Eigenschaft der Borsäure als Säure tritt also in Gegenwart von Glycerin stärker hervor. War nicht genügend Glycerin zugefügt worden, so tritt bei fortgesetztem Zugeben von Alkali wieder Rotfärbung ein, ehe noch alle Borsäure gesättigt ist. Die Rotfärbung verschwindet wieder auf weiteren Zusatz von Glycerin; und wenn man fortfährt, abwechselnd Lauge und Glycerin hinzuzufügen, so kommt ein Punkt, wo ein Mehrzusatz von Glycerin die Lösung nicht mehr entfärbt. Alsdann ist alle Borsäure in das Metaborat $NaBO_2$ umgewandelt.

Eine genügende Erklärung für die merkwürdige Rolle, welche die mehrwertigen Alkohole, Glycerin und Mannit, bei diesem Vorgange spielen, ist noch nicht gefunden worden. Thomson nimmt folgendes an. Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure; ihre Salze, z. B. das Natriumborat, welches sich bei der Neutralisation mit Lauge bildet, sind daher in wässeriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten (S. 24, 53), so daß die starke Base, die dabei entsteht, stärker auf das Phenolphthalein einwirkt als die schwache Borsäure. Ändert man das Lösungsmittel, welches also in diesem Falle Wasser ist, dadurch, daß man Glycerin

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 433 (1893).



oder Mannit darin auflöst, so wird die Hydrolyse zurückgedrängt, das Borat, welches durch Sättigung bereits gebildet ist, bleibt als solches in der Lösung bestehen, oder im Sinne der Ionentheorie genauer ausgedrückt, erleidet nur die elektrolytische Dissoziation, und die noch freie Borsäure bzw. ihre Wasserstoffionen wirken auf den Indicator, bis die Sättigung mit Lauge vollständig ist. Es ist dabei nur nicht einzusehen, warum gerade die genannten drei- und sechswertigen Alkohole die der Hydrolyse entgegengesetzte Wirkung ausüben sollen. K. Farnsteiner[1]) hat auch tatsächlich ähnliche Wirkungen mit Methyl- und Äthylalkohol, die auch in anderen Fällen die hydrolytische Spaltung der Salze schwacher Säuren verhindern, erzielt.

Die beschriebene Reaktion bildet nun die Grundlage zu einer genauen Titration der Borsäure sowohl im freien Zustande als in den Boraten. M. Hönig und G. Spitz[2]) haben die Methode weiter ausgebildet und vor allem festgestellt, daß die durch Rötung des Phenolphthaleins angezeigte Neutralisation wirklich der Bildung von Natriummetaborat entspricht, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{lll} NaOH & + H_3BO_3 & = NaBO_2 + 2\,H_2O. \\ 1000 \text{ ccm n-} & \;\; 62{,}03 & \\ & \;\; 35\; B_2O_3 & \end{array}$$

1 ccm n-NaOH entspricht demnach 0,06203 g H_3BO_3 oder 0,035 g B_2O_3.

Man versetzt die Borsäurelösung mit so viel Glycerin, daß nach der Titration etwa 30 Volumprozent davon in der Lösung sind. Die erforderliche Menge ergibt sich übrigens aus dem Verlaufe des Versuches selbst. Man fügt von vornherein eine gewisse Menge Glycerin hinzu und titriert mit der Normallauge bis auf rot; war die Menge nicht hinreichend, so tritt die Rötung allmählich ein und verschwindet

1) Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußmittel, 5, 1 (1902).
2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 549.

auf weiteren Zusatz von Glycerin. Erst, wenn dieses im Überschuß vorhanden ist, ist die Endreaktion scharf, und ein weiterer Zusatz bringt keine Änderung mehr hervor.

Von der Neutralität des Glycerins muß man sich überzeugen; eine Menge, wie sie zur Analyse erforderlich ist, muß, mit Phenolphthalein versetzt, durch einen Tropfen Normallauge rosa gefärbt werden. Ist mehr Lauge nötig, so muß die Acidität bestimmt und in Rechnung gezogen werden. Viele ziehen Mannit, weil er absolut neutral ist, dem Glycerin vor. Den Mannit fügt man in gepulvertem Zustande zur Borsäurelösung.

Bestimmung des Alkalis und der Borsäure in Alkaliboraten.

Man löst das Borat in einer solchen Menge Wasser, daß die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht gesättigt ist (etwa 30 g Borax pro Liter), fügt zu einem aliquoten Teile der Lösung Methylorange und titriert mit $^1/_2$ n-Salzsäure bis zur Rotfärbung (s. oben). Bei dieser Titration wird also das Alkali gesättigt, während die gesamte Borsäure frei wird (die nach S. 241 auf den Indicator nicht einwirkt), nach der Gleichung:

$$\underset{\substack{2\,.\,1000\\ \text{ccm n-}}}{2\,HCl} + \underset{\substack{2\,.\,40{,}01\ NaHO\\ 62\ Na_2O}}{Na_2B_4O_7} + 5\,H_2O = 2\,NaCl + 4\,H_3BO_3.$$

1 ccm $^1/_2$ n-HCl entspricht also 0,020005 g NaOH oder 0,0155 g Na_2O.

Zur Titration der freien Borsäure fügt man zu derselben Lösung 2 bis 3 Tropfen Phenolphthalein und auf je 1,5 g Borat in der angegebenen Konzentration etwa 50 ccm Glycerin, wonach man mit $^1/_2$ n-Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert. Alsdann gibt man noch 10 ccm Glycerin hinzu; tritt Entfärbung ein, so läßt man wieder Lauge hinzutropfen bis zur Rotfärbung, setzt wieder 10 ccm Glycerin hinzu und wiederholt diese Prozedur, bis scharfer Farbenumschlag in rot eintritt und neuer Zusatz von Gly-

cerin keine Entfärbung mehr bewirkt. Nach der Gleichung S. 243 entspricht 1 ccm $^1/_2$ n-NaOH 0,031015 g H_3BO_3 oder 0,0175 g B_2O_3.

Es ist zu beachten, daß die vorgeschriebene Menge Glycerin, etwa 80 ccm im ganzen, nur bei der gewählten Konzentration, etwa 30 g Borat pro Liter, ihre Wirkung ausübt; bei größerer Verdünnung sind größere Glycerinzusätze erforderlich.

Die Normal-Natronlauge muß absolut carbonatfrei sein, nicht allein wegen der Anwendung von Phenolphthalein, sondern auch deshalb, weil die Borsäure sich mit Natriumcarbonat nach folgender Gleichung umsetzt:

$$Na_2CO_3 + 4\,H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 + CO_2 + 6\,H_2O;$$

1 Na entspricht nach dieser Reaktion 2 B, dagegen nach der Gleichung S. 243 1 B. Die Autoren empfehlen, die Natronlauge durch Zusatz eines kleinen Überschusses von Baryumhydroxyd carbonatfrei zu machen.

Enthält das Borat Carbonat und handelt es sich nicht um Bestimmung der Kohlensäure, so verfährt man zur Titration des Gesamtalkalis mit Salzsäure und Methylorange wie S. 244 beschrieben. Danach kocht man die Lösung bei aufgesetztem Rückflußkühler einige Minuten lang zur Vertreibung der durch die Titration frei gemachten Kohlensäure[1]) und titriert die Borsäure mit Natronlauge und Phenolphthalein, wie vorhin beschrieben.

Zur Bestimmung der Kohlensäure schaltet man an den Rückflußkühler die bekannten mit Natronkalk gefüllten Absorptionsröhrchen an (s. Classen, Ausgewählte Methoden II, 654). Zu der Substanz wird im Kolben eine gemessene Menge $^1/_2$ n-Salzsäure im Überschuß hinzugefügt und das Kohlendioxyd durch Auskochen und mit

1) Eine verdünnte Borsäurelösung läßt sich nach L. De Koninck übrigens bis auf die Hälfte ihres Volums eindampfen, ohne daß bemerkenswerte Verluste durch Verflüchtigung eintreten. Solche treten erst ein, wenn die Lösung fast zur Trockne eingedampft ist.



Hilfe eines Luftstromes in die Natronkalkröhrchen übergeführt. Nach dem Abkühlen bestimmt man den Überschuß von Salzsäure durch Titration mit $^1/_2$ n-NaOH auf Zusatz von Methylorange. Hieraus ergibt sich die zur Sättigung des Alkalis verbrauchte Säuremenge und somit der Gesamtalkaligehalt. In der entfärbten Lösung wird die Borsäure auf Zusatz von Phenolphthalein und Glycerin mit $^1/_2$ n-NaOH, wie beschrieben, titriert.

Das vorhin beschriebene Verfahren dient auch zur Analyse von in Wasser unlöslichen, in Salzsäure löslichen Boraten, wie Boronatrocalcit, Boracit, Pandermit usw. Die erste Titration (auf Zusatz von Methylorange) gestattet natürlich nur einen Schluß auf die Gesamtmenge der Basen (Alkalien, Ca, Mg usw.). In den meisten Fällen genügen 2 g Substanz und ca. 50 ccm $^1/_2$ n-HCl.

In Säuren unlösliche borsäurehaltige Substanzen, wie natürliche Silicate, Glas, Email usw. werden mit Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen. Zur wässerigen Lösung der Schmelze wird eine dem angewandten Alkalicarbonat mindestens äquivalente Menge eines Ammoniumsalzes hinzugefügt und die Mischung zur Fällung der Kieselsäure längere Zeit hindurch gekocht. Die letzten Reste Kieselsäure scheidet man durch eine ammoniakalische Lösung von Zinkhydroxyd ab und erhitzt bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches. Darauf wird filtriert, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen und das gesamte Filtrat auf ein möglichst geringes Volum eingedampft. Man fügt Methylorange und einen kleinen Überschuß von $^1/_2$ n-Salzsäure hinzu und vertreibt die Kohlensäure durch 10 bis 15 Minuten langes Kochen unter Anwendung des Rückflußkühlers (s. oben). Nach dem Erkalten wird die überschüssige Salzsäure durch Lauge genau neutralisiert und die Borsäure wie in den vorhin beschriebenen Fällen mit $^1/_2$ n-Lauge, Glycerin und Phenolphthalein bestimmt. Die Autoren (S. 243) erhielten nach dieser Methode gute Resultate, trotzdem die Titration unter Anwendung von Phenolphthalein in Gegenwart von Ammoniumsalzen vorgenommen wurde. Es

scheint daher, daß die Anwesenheit von Glycerin die störenden Einwirkungen, die Ammoniumsalze auf das Phenolphthalein ausüben, aufhebt; diese Frage wäre eine Untersuchung wert.

Die Trennung der Borsäure von Substanzen, deren Gegenwart die Titration stört, z. B. Phosphorsäure, wird auf die sicherste Weise durch Verflüchtigung der Borsäure als Methyläther nach der Methode von Gooch und Rosenbladt bewerkstelligt. Dieses Verfahren findet sich ausführlich beschrieben in A. Classens Ausgewählten Methoden I, 611, wo indes die Bestimmung der Borsäure im Filtrat auf gewichtsanalytischem Wege geschieht. O. v. Spindler [1]) hat gezeigt, daß diese Bestimmung sich viel einfacher durch Titration ausführen läßt. Als Beispiel sei die Bestimmung der Borsäure in einer organischen Substanz, z. B. Milch, hier angeführt. Nach dem, was in den Ausgewählten Methoden ausgeführt ist, läßt sich das Verfahren ebenso leicht auf anorganische Substanzen anwenden.

Die organische Substanz wird unter Zusatz von überschüssigem Kalkwasser eingetrocknet und verkohlt. Da die Kohle durch die sie einhüllenden Salze an der vollständigen Verbrennung gehindert wird, so zieht man sie mit Wasser aus, wonach sie leichter verbrennlich wird. Die vollständige Verbrennung ist aber nötig, weil die Kohle Borat einschließt, das der Auslaugung entgehen kann. Der Extrakt wird, mit der Asche vermischt, fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure zersetzt, unter Vermeidung eines zu großen Säureüberschusses, und das Ganze in den Destillierkolben übergeführt. Man macht mit Natronlauge unter Zusatz von Methylorange deutlich alkalisch und versetzt darauf tropfenweise mit Phosphorsäure, bis zur deutlichen Rotfärbung. Nach S. 244 ist die Borsäure schon frei, wenn das Alkali in Gegenwart von Methylorange nur bis zur Neutralität mit Säure gesättigt

1) Chem.-Ztg. 29, 582 (1905).

ist. Im vorliegenden Falle ist also alle Borsäure sicher im freien Zustande vorhanden; anderseits ist, worauf es für die schließliche Titration ankommt, keine flüchtige Salzsäure frei gemacht, denn die Rotfärbung des Methylorange tritt durch Phosphorsäure schon ein, wenn so viel Phosphorsäure zugesetzt ist, daß sich das primäre Natriumphosphat bilden kann. Darauf wird unter Zusatz von Methylorange in der a. a. O. beschriebenen Weise alle Borsäure als Methyläther überdestilliert. Die Destillation geschieht aber in diesem Falle unter Anwendung eines Kühlers, und das Destillat, aus Borsäure-Methyläther und überschüssigem Methylalkohol bestehend, wird als solches aufgefangen. Man muß die Destillation auf Zusatz neuer Mengen Methylalkohol so oft wiederholen, bis ein mit dem Glasstabe am Kühler entnommener Tropfen, an der Gasflamme entzündet, nicht mehr mit grüner Flamme verbrennt.

Das Destillat wird in einem Destillierkolben mit einer gemessenen großen Menge $^1/_{10}$ n-Natronlauge versetzt, der Alkohol abdestilliert und die Flüssigkeit bis auf 20 bis 30 ccm eingekocht; Stoßen und zu starkes Schäumen wird durch Zugabe einiger Stückchen Bimsstein verhindert.

Nach dem Abkühlen fügt man 20 bis 30 ccm Glycerin hinzu und titriert den Laugeüberschuß mit $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphthalein zurück. Das Titrierverfahren unterscheidet sich also von dem früher (S. 244) zur Titration der Alkaliborate beschriebenen insofern, als hier nicht unter Anwendung von Methylorange vorher neutralisiert wird. Diese Operation ist im vorliegenden Falle unnötig, weil man die Gesamtmenge des Alkalis kennt. Von dieser ist ein Teil an Borsäure gebunden, und der Überschuß wird mit $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 titriert, wobei die rote Färbung verschwindet, sobald nach Absättigung des freien Natriumhydroxyds der nächste Tropfen etwas Borsäure aus dem Natriumborat frei macht, die in Gegenwart von Glycerin die Phenolphthaleinfärbung aufhebt. Die Differenz zwischen dem Volum der zugefügten Natronlauge und dem Volum der verbrauchten Schwefelsäure gibt das Volum der Natron-

lauge an, die an die Borsäure gebunden war; 1 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH entspricht 0,006203 g H_3BO_3 (vgl. S. 243).

Kohlensäure.

Die Fälle, in denen es sich um Bestimmung von Kohlendioxyd bzw. von Kohlensäure handelt, lassen sich in folgende Gruppen zusammenfassen:

1. Bestimmung von Kohlendioxyd in der Atmosphäre und in anderen Gasgemischen.
2. Bestimmung von Kohlensäure in gewöhnlichem und in Mineralwasser.
3. Bestimmung von Kohlensäure in ihren löslichen und unlöslichen Salzen.
4. Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Substanzen und in Metallen.

Je nach den Fällen sind gewichtsanalytische, gasvolumetrische und titrimetrische Methoden in Gebrauch, und zwar werden die titrimetrischen vorzugsweise zur Analyse der Atmosphäre, des Wassers und der Carbonate angewandt.

Bestimmung des Kohlendioxyds in der Atmosphäre.

Wenn auch in der Ausführung verschieden, beruht die am meisten angewandte Methode immer noch auf dem von v. Pettenkofer zuerst angewandten Prinzip, ein gemessenes Volum Luft durch eine Lösung von Baryumhydroxyd zu leiten, wobei eine dem aufgenommenen Kohlendioxyd äquivalente Menge Baryumcarbonat ausfällt. Man könnte nun die in dem Niederschlage enthaltene Menge Baryum auf irgend eine Weise bestimmen und daraus das gebundene Kohlendioxyd berechnen. Hierzu wäre aber Filtration und Waschen erforderlich, Operationen, die in diesem Falle Fehlerquellen einschließen; denn erstens würde das überschüssige Barytwasser aus der Luft weiter Kohlendioxyd aufnehmen, und zweitens würde das Filtrierpapier, selbst wenn bei vollständigem Luftabschluß gearbeitet wird, Baryt

zurückhalten, und zwar als Baryumhydroxyd (vgl. S. 143). Von dieser Tatsache kann man sich überzeugen, indem man klares Barytwasser bei Luftabschluß durch ein Filter gießt und das Filter so vollständig auswäscht, daß das Filtrat keine Reaktion auf Baryum mehr gibt; wäscht man alsdann das Filter mit verdünnter Salzsäure aus, so enthält das Filtrat wieder Baryum. Diese Fehler werden vermieden, wenn man nach v. Pettenkofer ein abgemessenes Volum Barytwasser mit einer Oxalsäure von bekanntem Gehalte titriert, ein gleiches Volum Barytwasser in den Absorptionsapparat, durch den die Luft streichen soll, einfüllt und schließlich das noch übrig gebliebene Baryumhydroxyd mit der Oxalsäure zurücktitriert. Zur Ausführung der letzteren Operation wird nicht filtriert, sondern aus der durch Absetzen bei Luftabschluß geklärten Lösung ein aliquoter Teil entnommen und mit Oxalsäure titriert.

Die Berechnung beruht auf den Gleichungen:

$$\underset{44}{CO_2} + \underset{171,39}{Ba(OH)_2} = BaCO_3 + H_2O, \qquad (1)$$

$$\underset{126,06}{H_2C_2O_4 + 2\,H_2O} + \underset{171,39}{Ba(OH)_2} = BaC_2O_4 + 4\,H_2O, \qquad (2)$$

aus denen hervorgeht, daß 44 g CO_2 und 126,06 g krystallisierte Oxalsäure dieselbe Menge Baryumhydroxyd neutralisieren.

Gesetzt man titriert 30 ccm einer beliebigen Barytlösung unter Zusatz von Phenolphthalein mit einer Oxalsäure, die 126,06 g $(H_2C_2O_4 + 2\,H_2O)$ im Liter enthält und verbraucht von dieser C ccm.

Alsdann leitet man in 30 ccm Barytlösung Kohlendioxyd ein und titriert das übrig gebliebene Baryumhydroxyd, wozu man C′ ccm verbraucht. Dann entspricht die eingeleitete Menge CO_2 0,12606 $(C - C')$ g Oxalsäure, und nach der oben gezeigten Äquivalenz verhält sich:

$$\underset{126,06}{\text{g Oxalsäure}} : \underset{44}{\text{g } CO_2} = 0,12606\,(C - C') : x, \text{ woraus}$$

$x = 0,044\,(C - C')$ g CO_2. Das heißt 1 ccm der Differenz

zwischen den verbrauchten Volumen Oxalsäure entspricht 44 mg CO_2. Jede Rechnung wird aber erspart, wenn man der Oxalsäure den 44. Teil der obigen Konzentration gibt; denn in dieser Verdünnung entspricht 1 ccm Oxalsäure 1 mg CO_2. Man löst daher $\frac{126,06}{44} = 2,865$ g Oxalsäure zu einem Liter auf.

1 ccm dieser Oxalsäure entspricht also 1 mg CO_2 oder 0,508 ccm CO_2, nach der Proportion:

$$\begin{array}{ll} \text{g } CO_2 & \text{ccm} \\ 0,001965 : & 1 = 0,001 : x;\ x = 0,508 \text{ ccm } CO_2. \end{array}$$

Soll aber, der größeren Bequemlichkeit halber, 1 ccm Differenz des Oxalsäureverbrauches sofort 0,5 ccm CO_2 anzeigen, so muß man nach der Proportion:

$$\begin{array}{ll} \text{ccm } CO_2 & \text{g Ox.} \\ 0,508 & : 2,865 = 0,5 : x, \text{ woraus } x = 2,8198 \text{ g Oxalsäure,} \end{array}$$

diese Menge Oxalsäure zu einem Liter auflösen.

Daß eine Barytlösung von bestimmter Stärke nicht durch Abwägen hergestellt werden kann, wurde schon S. 128 erwähnt. Um jedoch eine der zu benutzenden Oxalsäure annähernd entsprechende Konzentration zu erhalten, berechnet man die abzuwägende Menge Baryumhydroxyd aus der Gleichung (2) S. 250. Danach entsprechen 126,06 g Oxalsäure 171,39 g $Ba(OH)_2$, oder, da die Substanz 8 Moleküle Krystallwasser enthält, 315,55 g $[Ba(OH)_2 + 8H_2O]$. Da aber $\frac{126,06}{44}$ g Oxalsäure abgewogen wurden, so wägt man auch $\frac{315,55}{44}$ also rund 7 g krystallisiertes Baryumhydroxyd ab und löst es zu 1 Liter auf. Zur Absorption größerer Mengen Kohlendioxyd wird eine stärkere Barytlösung, wenn nötig, eine bei niedriger Temperatur gesättigte, angewandt.

Das Barytwasser darf bei Anwendung von Oxalsäure

kein Alkalihydroxyd enthalten, wie sich aus folgendem ergibt. Wie die Umsetzung:

$$Na_2C_2O_4 + BaCO_3 = Na_2CO_3 + BaC_2O_4$$

zeigt, wird eine neutral reagierende Lösung von Natriumoxalat in Berührung mit Baryumcarbonat alkalisch infolge der Bildung von Natriumcarbonat. Wenn nun die Barytlösung Natriumhydroxyd enthält und dieses sowohl als das überschüssige Baryumhydroxyd bei der zweiten Titration in Oxalat übergeführt ist, so kann die Lösung wieder basisch werden, falls Baryumcarbonat darin suspendiert ist. Man verbraucht in diesem Falle also mehr Oxalsäure, als dem überschüssigen $Ba(OH)_2$ entspricht; und zwar können geringe Mengen Natriumhydroxyd einen großen Fehler verursachen, weil das gebildete Natriumcarbonat durch ferneren Zusatz von Oxalsäure wieder in Natriumoxalat umgewandelt wird und dieses sich, nach der obigen Gleichung, mit einer neuen Menge Baryumcarbonat in Natriumcarbonat umsetzt usw. Nun enthält die Lösung, in der man das Baryumcarbonat sich zum größten Teil hat absetzen lassen, gewöhnlich noch eine Trübung davon, so daß die besprochene Fehlerquelle im Falle der Anwesenheit von Alkalihydroxyd besteht. Es ist daher Regel, der Barytlösung etwas Chlorbaryum zuzusetzen (etwa $^1/_{20}$ vom Gewichte des Baryumhydroxyds), um dadurch eine Bildung von Natriumcarbonat durch die Umsetzung:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = 2\,NaCl + BaCO_3$$

unmöglich zu machen[1]).

---

1) Nach A. Stutzer (Lunge, Untersuchungsmethoden I, 115, 5. Aufl. 1904) bereitet man eine Barytlösung wie folgt. Man löst 35 g Baryumhydroxyd und 5 g Chlorbaryum zu einem Liter und versieht die Flasche mit einem Heber, an dessen unteres Ende ein Stück Gummischlauch gefügt wird; der Schlauch trägt einen Schraubenquetschhahn, damit der Ausfluß reguliert werden kann. Die zum Aufbewahren der Lösung dienende Flasche wird mit stark verdünnter Salzsäure ausgespült, auf den Boden eine fingerdicke Schicht Petroleum gegossen und in den Hals ein Trichter gehängt,

Man kann auch Barytwasser mittels der oben beschriebenen Reaktion auf einen Gehalt an Alkalihydroxyd prüfen. Man titriert eine vollständig klare Probe der Lösung mit Oxalsäure und Phenolphthalein; zu einer zweiten gleich großen Probe fügt man etwas gefälltes reines Baryumcarbonat hinzu und titriert wieder. Wird bei der zweiten Titration mehr Oxalsäure verbraucht als bei der ersten, so enthält die Lösung Alkalihydroxyd.

Ausführung. Das Gefäß zur Aufnahme der Barytlösung beim v. Pettenkoferschen Verfahren bildet eine Glasröhre von etwa 14 mm Weite, die in stumpfem Winkel so gebogen ist, daß der lange Schenkel etwa 1 m, der kurze 15 bis 20 ccm lang ist. Der lange Schenkel wird durch Gummistopfen, Glasrohr und Schlauch mit einem Aspirator verbunden; die Öffnung des kurzen Schenkels ist mit Gummistopfen und einem engen Glasrohr versehen, dessen im Inneren der Röhre liegender Teil so lang ist, daß er eben bis über die Biegung in den langen Schenkel des Absorptionsrohres reicht, damit die hier eintretenden Luftblasen in dem schwach geneigten langen Schenkel langsam aufsteigen können. Man reguliert den Wasserabfluß derart, daß eine Luftblase in 12 bis 15 Sekunden durch die Röhre geht. Bei dem normalen Kohlendioxydgehalt der Luft (ca. 0,04 Vol. %) genügt eine Absorptionsröhre, wenn man nicht mehr als 1000 Liter hindurchstreichen läßt; zur vollständigen Absorption in größeren Volumen Luft benutzt man zwei hinter einander geschaltete Röhren. In allen Fällen muß man sich durch eine annähernde Rechnung davon überzeugen, daß die angewandte Menge Barytwasser genügt, um die erwartete Menge Kohlendioxyd aufzunehmen, und danach das durchzusaugende Luftvolum,

---

dessen Rohr bis unter die Petroleumschicht reicht. In den Trichter bringt man ein glatt anliegendes Filter, befeuchtet es mit Wasser und gießt etwas Petroleum hinein; alsdann läßt man die Barytlösung aufs Filter laufen. Ist alles durchfiltriert, so schüttelt man die Lösung, ohne sie mit der Luft in Berührung zu bringen, indem man sie in rotierende Bewegung versetzt.



die Menge und Konzentration des Barytwassers wählen. Nach W. Spring und L. Roland sollen Glasgefäße, wenn sie nicht mit Barytlösung ausgespült worden sind, bestimmbare Mengen Baryt in unlöslichen Zustand überführen; diese Fehlerquelle erinnert an die durch Filtrierpapier verursachte (S. 143). Man spült daher die Röhre vor dem Füllen mit der Barytlösung aus und läßt sie vollständig austropfen, ebenso die Pipette.

Nachdem das beabsichtigte Luftvolum durch den Apparat gegangen ist, wird der Inhalt der Röhre in ein verschließbares Gefäß umgefüllt und stehen gelassen, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat, worauf ein aliquoter Teil abgemessen und mit der Säure titriert wird.

Beim Durchleiten großer Volume Luft kann es geschehen, daß entweder ein Teil Wasser aus der Barytlösung durch Verdunsten fortgeführt wird, oder Wasser aus der Luft, wenn diese sehr feucht ist, in der Barytlösung kondensiert wird. Im ersteren Falle wird das Volum der Lösung kleiner, der Titer also verhältnismäßig stärker, im letzteren Falle wird das Volum größer, der Titer also schwächer. Diese Fehlerquelle hatten schon Spring und Roland berücksichtigt dadurch, daß sie die Absorptionsröhre mit einer Skala versahen. H. Chr. Geelmuyden[1]) wendet dasselbe Mittel an, gibt aber der Absorptionsröhre, die bei Spring einen Glashahn an einem Ende besitzt, die aus Fig. 26 ersichtliche Form, welche an eine Gay-Lussacsche Bürette erinnert. Das Volum des Barytwassers wird vor und nach dem Durchleiten der Luft an der senkrecht gestellten Röhre abgelesen, so daß eine Veränderung in Rechnung gezogen werden kann.

Berechnung. Der Berechnung der Kohlendioxydmenge liegt, wie S. 250 gezeigt wurde, der Titer der Oxalsäurelösung zugrunde. Von der dort beschriebenen Oxalsäure entspricht 1 ccm Differenz zwischen dem Verbrauch bei der Titration der Barytlösung vor und nach der Absorption 1 mg CO_2 bzw. 0,5 ccm CO_2.

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 35, 516 (1896).

Bei der Umrechnung der gefundenen Menge Kohlendioxyd auf das durchgesogene Luftquantum ist zu berücksichtigen, daß das Volum des aus dem Aspirator geflossenen Wassers, das entweder direkt gemessen oder am Aspirator abgelesen wird, nicht ohne weiteres das Volum angibt, auf welches das Kohlendioxyd zu berechnen ist. Von der Verringerung des Luftvolums durch die Entziehung des Kohlendioxyds kann ganz abgesehen werden; ferner wird vorausgesetzt, daß die Luft im Aspirator und die umgebende Luft dieselbe Temperatur haben, was durch Anwendung von Wasser von dieser Temperatur erreicht und durch ein Thermometer kontrolliert wird, dessen Kugel

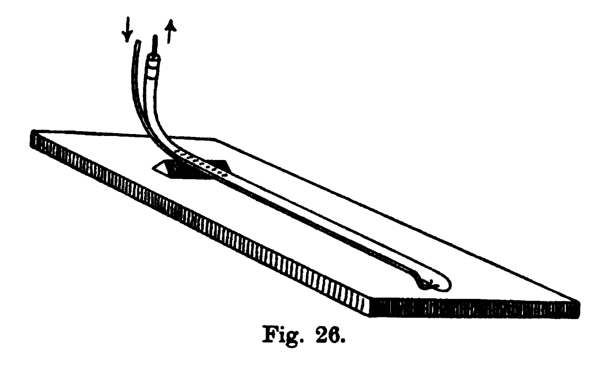


Fig. 26.

sich im Innern des Aspirators befindet. Dagegen steht die Luft im Aspirator unter einem geringeren Druck als die äußere Luft, und sie ist außerdem mit Wasserdampf gesättigt, was bei der äußeren Luft selten der Fall ist.

Weil sich nun auf einfache und sichere Weise die Spannung nicht bestimmen läßt, die der Wasserdampf in der nur teilweise damit gesättigten Atmosphäre ausübt, so bleibt als genaue Umrechnung nur die zu machen, den Kohlendioxydgehalt auf Luft von 0^0, 760 mm Druck und im trocknen Zustand zu beziehen.

Ein am Aspirator befindliches kleines Quecksilbermanometer zeigt den Unterdruck an, unter dem die eingeschlossene Luft am Schluß des Versuches steht. Beträgt dieser h mm, der Barometerstand b, die Spannung des

Wasserdampfes bei der herrschenden Temperatur f, das Volum des ausgeflossenen Wassers v, so ist das Volum der durchgesogenen Luft, auf 0°, 760 mm Druck und trocknen Zustand reduziert:

$$V = \frac{v\,(b - f - h)}{760\,(1 + at)}.$$

Bedeutet nach S. 250 (C — C') die Differenz zwischen dem verbrauchten Volum Oxalsäure, von welcher 1 ccm = 0,5 ccm CO_2 (bei 0° und 760 mm Druck), so ergibt sich der Kohlendioxydgehalt der Atmosphäre aus der Proportion:

$$V:(C - C')\,0{,}5 = 100:x\text{, woraus } x = \frac{100\,.\,(C - C')\,0{,}5}{V}\ \text{Vol.\%}\ CO_2.$$

Handelt es sich um die Untersuchung von kohlendioxydreicher Luft, z. B. in einem mit Menschen gefüllten Raume, so genügt eine kleinere Luftprobe, wobei man auch sicher ist, daß die gefundene Menge CO_2 dem Gehalt der an Ort und Stelle in dem bestimmten Augenblicke entnommenen Luft genau entspricht. Nach W. Hesse verfährt man in folgender Weise. Ein Erlenmeyerkolben von etwa 1 l Inhalt wird ausgemessen bis zu einer Marke am Halse, bis zu welcher ein doppelt durchbohrter Gummistopfen eingesetzt wird. Mittels einer Kautschukluftpumpe bläst man, unter Vermeidung des Erwärmens durch die Hand, die zu untersuchende Luft so lange durch den Kolben, bis man sicher sein kann, daß die Probe richtig ist. Die eine Öffnung des Stopfens verschließt man mit einem Glasstab, durch die andere bringt man ein abgemessenes Volum Barytlösung, wenn nötig unter Lüftung des Glasstabes in den Kolben, verschließt darauf beide Öffnungen und bewirkt die Absorption durch Umschwenken. Die Temperatur des Raumes und der Barometerstand sind inwischen abgelesen worden. Schließlich steckt man die Ausflußspitze der mit Oxalsäure gefüllten Bürette in die eine Öffnung des Stopfens und titriert das überschüssige Barytwasser zurück.

Bei dieser Art, das angewandte Luftvolum zu messen, kann man natürlich den Kohlendioxydgehalt ohne jede

Reduktion auf die Luft in dem Zustande beziehen, in dem sie sich im Augenblicke der Probenahme befindet, wobei allerdings nicht zu vergessen ist, daß das aus der Gewichtsmenge Kohlendioxyd berechnete Volum dieses Gases auf 0° und 760 mm bezogen ist. Will man auf Luft von 0° und 760 mm umrechnen, so hat man dafür die nötigen Daten in der abgelesenen Temperatur und dem Barometerstande. Bei beiden Arten von Rechnung ist das angewandte Luftvolum gleich dem Volum des Kolbens minus dem eingefüllten Volum Barytlösung. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft kann nicht in Rechnung gezogen werden, weil die Luft weder trocken noch mit Wasserdampf gesättigt war.

Bestimmung der Kohlensäure im Wasser.

Im gewöhnlichen Wasser kommt Kohlensäure meistens vor in Verbindung mit Kalk (Magnesia, Eisen) in der Form von Hydrocarbonat; die z. B. an Kalk gebundene Kohlensäure unterscheidet man der alten Anschauung gemäß als halb und fest gebundene Kohlensäure. Die halb gebundene entweicht beim Kochen des Wassers als Kohlendioxyd, die festgebundene fällt in Form von Calciumcarbonat aus:

$$CaH_2(CO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Außer an Kalk usw. kommt Kohlensäure in gewöhnlichem Wasser zuweilen, in Mineralwasser häufiger, auch an Alkali gebunden vor, z. B. in der Form von Natriumcarbonat oder -hydrocarbonat. Die letztere Verbindung verliert die halb gebundene Kohlensäure beim Kochen viel schwieriger als die Calciumverbindung; auf jeden Fall reagiert ein Alkalicarbonat enthaltendes Wasser auch nach längerem Kochen alkalisch, so daß man aus dieser Reaktion auf die Anwesenheit von Alkalihydrocarbonat bzw. -carbonat schließen kann. Enthält ein Wasser mehr Kohlensäure als zur Bindung der genannten Basen in Form von Hydrocarbonaten erforderlich ist, so ist dieser Überschuß als freie, gelöste Kohlensäure zu betrachten.

Die Untersuchung kann sich daher erstrecken auf die Bestimmung 1. der freien Kohlensäure, 2. der Summe der freien und halb gebundenen, 3. der Gesamtkohlensäure, 4. der fest gebundenen.

1. Freie Kohlensäure. Ob ein Wasser freie Kohlensäure enthält, erkennt man nach v. Pettenkofer, indem man ca. 100 ccm mit etwa 0,5 ccm Rosolsäurelösung versetzt. Gelbfärbung des Wassers deutet auf freie Kohlensäure; färbt es sich violettrot, so ist entweder keine oder nur als Hydrocarbonat gebundene Kohlensäure vorhanden.

Zur Bereitung der Indicatorlösung löst man 1 g Rosolsäure in 500 ccm Alkohol von etwa 80 Volumprozent und neutralisiert die orangegelbe Lösung mit tropfenweise zugesetztem klarem Barytwasser bis zur beginnenden rötlichen Färbung. Mit Hilfe dieses Reagens findet man, daß die meisten Wasser keine freie, sondern nur als Hydrocarbonat gebundene Kohlensäure enthalten.

Zuverlässiger als die beschriebene Reaktion ist indes das Verfahren von H. Trillich[1]), welches darauf beruht, die freie Kohlensäure in Gegenwart von Phenolphthalein durch Zusatz von Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung in Natriumhydrocarbonat überzuführen. Freie Kohlensäure und Natriumhydrocarbonat färben Phenolphthalein nicht, die Rotfärbung tritt erst auf, nachdem alle freie Kohlensäure in das Hydrocarbonat übergeführt und der geringste Überschuß von Natronlauge oder Natriumcarbonat zugesetzt worden ist. Daß dieses nicht streng richtig ist, wurde S. 157, 161 erörtert; für die Praxis der Wasseruntersuchung genügt jedoch diese Reaktion. Zur qualitativen Probe auf freie Kohlensäure fügt man zu einer geringen Menge destillierten Wassers einen Tropfen Phenolphthalein und rötet die Lösung durch Zusatz einer Spur Natronlauge. Setzt man nun von dem zu untersuchenden Wasser hinzu, so wird, wenn dieses kohlensäurehaltig ist, die Farbe

1) R. Emmerich und H. Trillich, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen, 3. Aufl.



allmählich verblassen und je nach den Mengenverhältnissen ganz verschwinden. Den Zutritt der Luftkohlensäure muß man dabei verhindern.

Zur Bestimmung der freien Kohlensäure führt G. Lunge[1]) die Trillichsche Methode in folgender Weise aus. Man füllt einen mit Glasstöpsel verschließbaren 100 ccm-Kolben, der über der Marke noch genügend Raum für Zusätze hat, mit dem Wasser bis oben an, wobei man die nötige Vorsicht zu beobachten hat, keine Kohlensäure zu verlieren. Alsdann entfernt man das über der Marke stehende Wasser mit der Pipette, gibt 10 Tropfen Phenolphthalein in den Kolben und titriert mit $^1/_{10}$ n-Natriumcarbonatlösung bis auf blaßrot. Man verschließt den Kolben, mischt vorsichtig, damit keine Kohlensäure ausgetrieben wird, und titriert, falls die Färbung verblaßt, weiter, bis sie bei verschlossener Flasche selbst nach 5 Minuten nicht mehr verschwindet. Nach der Proportion:

	Na_2CO_3 +	$H_2CO_3 = 2\,NaHCO_3$
Mol.-Gew.	106	44 CO_2
Äq.-Gew.	53	22

entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumcarbonatlösung (5,3 g Na_2CO_3 im Liter) 0,0022 g CO_2 oder 1,12 ccm CO_2.

Benutzt man nach Trillich Natronlauge anstatt Natriumcarbonat, so entspricht nach der Proportion:

$$NaOH + H_2CO_3 = NaHCO_3 + H_2O$$
$$40{,}01 \quad 44\,CO_2$$

1 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge 0,0044 g CO_2 = 2,24 ccm CO_2.

Die Natronlauge muß natürlich vollständig carbonatfrei sein; weil dies selten der Fall ist, verdient Natriumcarbonatlösung den Vorzug.

2. Freie und halb gebundene Kohlensäure. Wenn ein Wasser freie Kohlensäure enthält, so sind im Falle der Anwesenheit von Erdalkalien oder Alkalien diese natürlich

1) Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I (1904) 797.

als Hydrocarbonate vorhanden. Hydrocarbonate können aber auch vorhanden sein in Abwesenheit von freier Kohlensäure, man erkennt sie an der weißen Trübung oder Fällung, die im Überschuß zugesetztes klares Kalkwasser in einer Probe des Wassers hervorbringt:

$$CaH_2(CO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O. \qquad (1)$$

Kocht man Wasser, welches Hydrocarbonate (halb gebundene Kohlensäure) enthält, so werden diese Salze zersetzt; die halbgebundene Kohlensäure entweicht, und das normale Carbonat bleibt entweder gelöst, wenn es Alkalicarbonat ist, oder fällt aus, wenn es Erdalkalicarbonat ist:

$$CaH_2(CO_3)_2 = CO_2 + CaCO_3 + H_2O.$$

In diesem Niederschlage oder in dem durch vollständiges Verdampfen erhaltenen Rückstande erkennt man die festgebundene Kohlensäure am Aufbrausen, wenn man mit verdünnter Salzsäure übergießt.

Die Bestimmung der halb gebundenen Kohlensäure beruht darauf, das Wasser mit einer gewissen Menge Barytwasser von bekanntem Titer zu versetzen, wodurch normales Calciumcarbonat und normales Baryumcarbonat ausfallen:

$$CaH_2(CO_3)_2 + Ba(OH)_2 = CaCO_3 + BaCO_3 + 2\,H_2O,$$

vgl. Gleichung (1), und den Überschuß des Barytwassers zurückzutitrieren. Da hierbei aber auch die freie Kohlensäure Barytwasser verbraucht (s. S. 249), so erhält man nach dieser Methode die Summe der freien und halb gebundenen Kohlensäure und die halb gebundene, indem man die nach 1. bestimmte freie Kohlensäure von der Summe abzieht.

Will man aber die freie und halb gebundene Kohlensäure aus der Abnahme der Alkalität des Barytwassers berechnen, so muß man sich vor allem klar sein über die Reaktionen, die in einem Wasser stattfinden, welches verschiedene auf Barytwasser einwirkende Substanzen enthält.

Enthält ein Wasser freie Kohlensäure und Calciumhydrocarbonat, so entspricht die Abnahme der Alkalität

des Barytwassers der Summe der freien und halb gebundenen Kohlensäure, wie die Gleichungen (1) und (2) zeigen:

$$Ba(OH)_2 + H_2CO_3 = BaCO_3 + 2\,H_2O, \quad (1)$$

$$Ba(OH)_2 + CaH_2(CO_3)_2 = CaCO_3 + BaCO_3 + 2\,H_2O. \quad (2)$$

Die an Calcium fest gebundene Kohlensäure wirkt nicht auf das Barytwasser ein, sondern fällt an Calcium gebunden aus, wie Gleichung (2) zeigt.

Enthält ein Wasser Natriumhydrocarbonat, so entspricht die Abnahme der Alkalität des Barytwassers ebenfalls nur der halb gebundenen Kohlensäure; dies läßt sich an einem Reaktionsschema deutlicher zeigen, wenn man dem Natriumhydrocarbonat die Formel $Na_2CO_3 + CO_2$ gibt (anstatt $NaHCO_3$):

$$Na_2CO_3 + CO_2 + Ba(OH)_2 = Na_2CO_3 + BaCO_3 + H_2O. \quad (3)$$

Hiernach hat die halb gebundene Kohlensäure die ihr entsprechende Menge $Ba(OH)_2$ in unlösliches $BaCO_3$ umgewandelt. Da man jedoch $Ba(OH)_2$ im Überschuß zusetzt, so tritt weiter die Reaktion ein:

$$Ba(OH)_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2\,NaOH. \quad (4)$$

Es wird also auch für die fest gebundene Kohlensäure noch ein Molekül $Ba(OH)_2$ verbraucht; allein hierdurch nimmt die Alkalität des Barytwassers nicht ab, weil für das ausgefällte $Ba(OH)_2$ die äquivalente Menge 2 NaOH gebildet wird[1]).

Enthält ein Wasser neben Natriumhydrocarbonat auch noch Carbonat, so wird hierdurch ebenfalls die Alkalität des Barytwassers nicht geändert, wie sich aus dem vorher Gesagten und der Gleichung (4) ergibt[2]).

1) Dieser Punkt ist von einigen Autoren übersehen worden, indem sie die Notwendigkeit des Zusatzes von $BaCl_2$ dadurch begründen, daß der Barytverbrauch nach Gleichung (4) vermieden werden müsse.

2) Es ist also auch bei Gegenwart von Natriumcarbonat ein Zusatz von $BaCl_2$ nicht deshalb nötig, weil zu fürchten wäre, daß



Enthält ein Wasser Magnesia als Hydrocarbonat, so reagiert dessen Lösung auf das Barytwasser zunächst nach der Gleichung:

$$Ba(OH)_2 + MgH_2(CO_3)_2 = BaCO_3 + MgCO_3 + 2\,H_2O\,. \qquad (5)$$

Nun ist das Magnesiumcarbonat aber ziemlich löslich (1 Teil braucht etwa 500 Teile Wasser); der gelöste Teil aber würde eine weitere Menge $Ba(OH)_2$ verbrauchen, nach der Gleichung:

$$Ba(OH)_2 + MgCO_3 = BaCO_3 + Mg(OH)_2\,, \qquad (6)$$

ohne daß für die verminderte Alkalität des Barytwassers ein Ersatz eintreten kann, wie dies beim Natriumcarbonat der Fall ist (s. oben); denn das entstehende Magnesiumhydroxyd ist etwa 100 mal weniger löslich als das Magnesiumcarbonat. Letztere Eigenschaft benutzt man, um das Magnesium gänzlich auszufällen: man setzt Chlorbaryum zur Lösung, wodurch die Abscheidung des gesamten Magnesiums in Form von Hydroxyd erfolgt, nach den Gleichungen:

$$BaCl_2 + MgCO_3 = BaCO_3 + MgCl_2\,, \qquad (7)$$
$$Ba(OH)_2 + MgCl_2 = BaCl_2 + Mg(OH)_2\,. \qquad (8)$$

Durch Vereinigung der Gleichungen (5), (7) und (8) erhält man:

$$MgH_2(CO_3)_2 + BaCl_2 + 2\,Ba(OH)_2 = 2\,BaCO_3 + BaCl_2 + Mg(OH)_2\,. \qquad (9)$$

Während die früher besprochenen Bestandteile die Alkalität des Barytwassers nur um so viel vermindern, als der freien und halb gebundenen Kohlensäure entspricht,

---

durch das Ausfallen der ganzen Menge der fest gebundenen Kohlensäure die Alkalität des Barytwassers um die entsprechende Menge abnähme; denn es bildet sich ja die entsprechende Menge NaOH. Immerhin ist bei Zusatz von $BaCl_2$ die Ausfällung der fest gebundenen Kohlensäure nach der Gleichung:

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2\,NaCl$$

vollständiger.

bewirkt, nach Gleichung (9), ein Magnesiumgehalt des Wassers eine Abnahme der Alkalität, die der gesamten an Magnesium, also sowohl fest wie halb gebundenen Kohlensäure entspricht. Es bleibt nichts anderes übrig, als den Magnesiagehalt gewichtsanalytisch zu bestimmen und für je 40,32 g MgO, 44 g CO_2 von der aus der Titration berechneten freien und gebundenen Kohlensäure abzuziehen, wie weiter unten gezeigt wird; dieser Abzug bezieht sich auf die Verminderung der Alkalität, welche durch die fest an Magnesium gebundene Kohlensäure verursacht wird.

Enthält ein Wasser Sulfate, so verbrauchen diese ebenfalls Barytwasser, nach der Gleichung:

$$Ba(OH)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,NaOH. \qquad (10)$$

Die Gleichung (10) zeigt jedoch, daß die dem verbrauchten $Ba(OH)_2$ äquivalente Menge 2 NaOH frei und somit keine Verminderung der Alkalität verursacht wird. Normale Carbonate und Sulfate üben also, wie die Gleichungen (4) und (10) zeigen, keinen Einfluß auf die Alkalität aus.

Der durch überschüssiges Barytwasser gebildete Niederschlag enthält somit, außer Baryumsulfat, die gesamte Magnesia als Hydroxyd, sowie die gesamte-freie, halb gebundene und fest gebundene — Kohlensäure in Form von Baryum- und Calciumcarbonat. Er dient noch zur Bestimmung der Gesamtkohlensäure, s. weiter unten.

Zur Bestimmung der freien und gebundenen Kohlensäure nach dem auf den vorstehenden Reaktionen beruhenden v. Pettenkofer-Trillichschen Verfahren bedarf man folgender Lösungen.

1. Barytwasser. Man löst 3,5 g Baryumhydroxyd in 1 Liter Wasser und läßt die Lösung sich klären.

2. Chlorbaryumlösung 1 : 10, ganz neutral.

3. Salzsäure, wovon 1 ccm genau 0,001 g CO_2 entspricht.

Diese Säure kann man aus Normal-Salzsäure nach folgender Rechnung herstellen. Nach den Gleichungen:

$$Ba(OH)_2 + \underset{44}{CO_2} = BaCO_3 + H_2O,$$

$$Ba(OH)_2 + \underset{2\,.\,36.47}{2\,HCl} = BaCl_2 + 2\,H_2O$$

entsprechen 44 g CO_2 2 . 36,47 g HCl.

g CO_2 g HCl
44 : 2 . 36,47 = 0,001 : x; woraus $x = \frac{0,001\,.\,2\,.\,36,47}{44}$ g HCl.

Dieses Gewicht HCl ist in wie viel Kubikzentimeter n-HCl enthalten?

g HCl ccm n-HCl
$$36,47 : 1000 = \frac{0,001\,.\,2\,.\,36,47}{44} : x, \text{ woraus}$$

$$x = \frac{2\,.\,36,47}{44\,.\,36,47} = \frac{2}{44} = \frac{1}{22} \text{ ccm n-HCl}.$$

Das verlangte Gewicht Salzsäure ist demnach enthalten in $^1/_{22}$ ccm Normal-Salzsäure; und da das Gewicht in 1 ccm der Säure enthalten sein soll, so muß man $^1/_{22}$ ccm n-HCl auf 1 ccm, oder ein beliebiges Volum n-HCl auf das 22 fache verdünnen.

Will man diese dünne Salzsäure durch Titration gegen $^1/_{10}$ n-NaOH prüfen, so müssen 22 ccm der Säure 10 ccm der Lauge neutralisieren; denn:

ccm n-HCl neutralisiert ccm $^1/_{10}$ n-NaOH
: 10 = $^1/_{22}$: x;
x = $^{10}/_{22}$ ccm $^1/_{10}$ n-NaOH.

$^{10}/_{22}$ ccm $^1/_{10}$ n-NaHO neutralisieren also $^1/_{22}$ ccm n-HCl oder 1 ccm der verdünnten Säure;

ccm $^1/_{10}$-NaOH ccm verd. S.
$^{10}/_{22}$: 1 = 10 : x; x = 22 ccm verd. Salzsäure.

Ausführung: Man fügt zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers 45 ccm Barytwasser und 5 ccm Chlorbaryumlösung, verschließt den Kolben, schüttelt und läßt

das Ganze 12 Stunden lang stehen, damit der Niederschlag der Carbonate krystallinisch, also unlöslich wird.

Inzwischen stellt man den Titer des Barytwassers fest; man fügt zu 100 ccm destilliertem (ausgekochtem) Wasser 45 ccm Barytwasser und 5 ccm Chlorbaryum. Von dieser Mischung entnimmt man 50 ccm, versetzt mit einigen Tropfen Phenolphthalein und titriert mit der Salzsäure bis auf farblos, wobei man a ccm Säure verbraucht.

Nach 12 Stunden titriert man in derselben Weise 50 ccm der klaren Lösung und verbraucht b ccm Säure. Wenn keine Magnesia zugegen wäre, so würde die Abnahme der Alkalität, ausgedrückt durch die Differenz (a — b) ccm Säure, der Summe der freien und halbgebundenen Kohlensäure im dritten Teil (50 ccm) der Mischung entsprechen, für das ganze Volum also 3 (a — b) 0,001 g CO_2, da 1 ccm Salzsäure 0,001 g CO_2 anzeigt.

Nach S. 263 sind aber für je 40,32 g MgO, 44 g CO_2 abzuziehen; wenn also m mg MgO in 100 ccm Wasser gefunden wurden, so sind abzuziehen $\frac{44}{40,32}$ m mg oder genügend genau 1,1 m mg CO_2, so daß in den angewandten 100 ccm Wasser [3 (a — b) — 1,1 m] 0,001 g freie und gebundene CO_2 ist.

3. Gesamtkohlensäure. Die in dem Kolben noch enthaltene Barytlösung und den Niederschlag übersättigt man stark mit einem gemessenen Volum der Salzsäure, z. B. unter Zufügen von 100 ccm, und stellt den Kolben in heißes Wasser, um alle Kohlensäure auszutreiben. Danach titriert man auf Zusatz von Cochenilletinktur mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, bis die gelbe Farbe in rot umschlägt. Nach S. 264 entsprechen 10 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH 22 ccm Salzsäure. Man multipliziert hiernach das verbrauchte Volum Lauge mit 2,2, zieht das Produkt von den 100 ccm der hinzugefügten Salzsäure ab und hat in der Differenz d nun das Volum Salzsäure, welches zur Neutralisation der überschüssigen, alkalischen Lösung, der im Niederschlage ent-

haltenen unlöslichen Carbonate ($CaCO_3$, $BaCO_3$) und des Magnesiumhydroxyds verbraucht wurde.

Da die 50 ccm der alkalischen Lösung bei der Titration S. 265 b ccm Salzsäure verbraucht haben, so sind für die noch vorhandenen 100 ccm 2 b ccm abzuziehen, und es bleiben (d — 2 b) ccm Salzsäure oder (d — 2 b) 0,001 g CO_2, wovon aber noch die dem Magnesiagehalt entsprechende Menge CO_2 abzuziehen ist; diese beträgt nach obiger Annahme 1,1 m mg CO_2, so daß die Gesamtkohlensäure in 100 ccm Wasser gleich ist (d — 2 b — 1,1 m) 0,001 g CO_2.

4. Die fest gebundene Kohlensäure bestimmt man nach G. Lunge am besten durch Titration des Wassers mit Salzsäure unter Zusatz von Methylorange bei gewöhnlicher Temperatur. 200 ccm Wasser werden mit 1 oder 2 Tropfen des Indicators schwach gelb gefärbt und mit Salzsäure (1 ccm = 0,001 g CO_2, S. 263) bis zur nelkenroten Färbung titriert. Die Rotfärbung tritt erst ein, wenn eine geringe Menge Salzsäure im Überschuß vorhanden ist, da Kohlensäure auf den Indicator nicht einwirkt (S. 45). Die Methode beruht also auf Neutralisation der verschiedenen Basen, gleichgültig, ob diese als Carbonate oder als Hydrocarbonate zugegen sind. Die Formeln $Na_2CO_3 + 2\,HCl = \ldots$, $Na_2CO_3 + CO_2 + 2\,HCl = \ldots$, $CaCO_3 + CO_2 + 2\,HCl = \ldots$, $MgCO_3 + CO_2 + 2\,HCl = \ldots$ zeigen, daß in allen Fällen zwei Moleküle Salzsäure einem Molekül fest gebundener Kohlensäure, CO_2, entsprechen.

Bestimmung der Essigsäure.

Enthält die Säure keine Mineralsäuren, so gibt die direkte Titration mit Normal-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein sofort den Gehalt an $C_2H_4O_2$. Nach der Gleichung:

$$NaOH + HC_2H_3O_2 = NaC_2H_3O_2 + H_2O$$

Mol.-Äq.-Gew. 40,01 60,04

entspricht 1 ccm n-NaOH 0,06004 g $C_2H_4O_2$.

Hierbei ist Phenolphthalein wegen des schwachen Säurecharakters der Essigsäure der beste Indicator. Lackmus gibt einen wenig scharfen Farbenumschlag.

Je nach der annähernd bekannten Stärke der zu untersuchenden Essigsäure richtet man die Verdünnung so ein, daß nicht mehr als eine Bürettenfüllung der Normallauge verbraucht wird. Der Prozentgehalt wird auf das Gewicht der angewandten Probe berechnet. Hat man die Probe abgemessen, so muß also zur Umrechnung auf Gewicht das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Säure bestimmt werden[1]).

Bestimmung von freien Mineralsäuren neben Essigsäure.

Wenn es sich hierum, z. B. bei der Untersuchung von Essig, handelt, so muß vor allem auf qualitativem Wege festgestellt werden, daß Reaktionen, die man etwa mit Baryumchlorid und Silbernitrat erhalten hat, auch wirklich von freier Schwefelsäure bzw. Salzsäure und nicht etwa von Sulfaten oder Chloriden herrühren; denn man will ja wissen, ob die gefundene Acidität nur der Essigsäure oder aber zum Teil den freien Mineralsäuren zuzuschreiben ist. Nehmen wir an, eine Essigsäure enthält eine gewisse Menge Natriumacetat, und wir fügen eine Menge $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure hinzu, die nicht genügt, um das gesamte Natriumacetat zu zersetzen. Wir dürfen alsdann annehmen, daß die Schwefelsäure an Natrium gebunden und eine der Schwefelsäuremenge äquivalente Menge Essigsäure aus dem Acetat frei geworden ist[2]). Wenn daher die Essigsäure vor und nach dem Zusatz der Schwefelsäure titriert wird, so darf man

1) Es sei beim Gebrauch der Tabelle im Anhang auf das Dichtemaximum aufmerksam gemacht.

2) Diese Annahme ist aufgrund der Aviditätszahlen für Schwefelsäure und Essigsäure gestattet; denn diesen Zahlen gemäß verteilt sich eine Base zwischen den beiden Säuren, wenn die drei Substanzen in äquivalenten Mengen zusammenkommen, in dem Verhältnis von etwa 100 : 6.

sagen, daß die nach dem Zusatz gefundene Zunahme der Acidität von der aus dem Acetat frei gemachten Menge Essigsäure herrührt, daß die Probe Essigsäure somit keine freie Schwefelsäure enthält. Verdampfen wir diese mit Schwefelsäure versetzte Essigsäure, so wird alle freie Essigsäure verflüchtigt, es bleibt ein Rückstand, welcher aus dem der Schwefelsäure entsprechenden Natriumsulfat und dem nicht durch Schwefelsäure zersetzten Natriumacetat besteht. Wird dieser Rückstand schwach geglüht, so bleibt das Sulfat unverändert, während das Natriumacetat sich in Natriumcarbonat umwandelt. Die Lösung des Rückstandes reagiert also alkalisch. Hätte man zur Essigsäure eine dem Natriumacetat äquivalente Menge Schwefelsäure hinzugefügt, so würde der Glührückstand nur aus Natriumsulfat bestehen, also eine neutral reagierende Lösung liefern. Wäre die zugesetzte Menge Schwefelsäure noch größer gewesen, so würde sich der Überschuß beim Glühen verflüchtigen, es bliebe also ebenfalls ein neutral reagierender Glührückstand.

Aufgrund der vorstehenden Erwägungen untersucht man nach O. Hehner[1]) einen Essig qualitativ auf freie Mineralsäure, indem man eine Probe in der Platinschale verdampft, den Rückstand schwach glüht, den Glührückstand in Wasser löst und mit Lackmuspapier prüft. Basische Reaktion zeigt die Abwesenheit von freier Mineralsäure an; reagiert die Lösung neutral, so ist wahrscheinlich freie Mineralsäure im Essig. Die Entscheidung bringt im letzteren Falle das quantitative Verfahren, welches auf denselben, oben angeführten Prinzipien beruht, und das auch gültig ist, wenn der Essig keinen Rückstand hinterläßt, wenn also etwa vorhandene freie Mineralsäure sich durch Verflüchtigung beim Verdampfen und Glühen dem qualitativen Nachweise entziehen würde.

Zur quantitativen Bestimmung freier Mineralsäure im Essig verdampft man 25 ccm Essig auf Zusatz von 25 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge in der Platinschale und

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 17, 236 (1878).

verbrennt wenigstens den größten Teil der Kohle bei möglichst niedriger Temperatur. Nach dem Vorschlag von Allen[1]) erwärmt man die Asche noch mit 5 ccm neutralem Wasserstoffsuperoxyd, um etwa durch reduzierende Wirkung der Kohle auf Sulfate gebildete Sulfide wieder zu oxydieren. Wenn der Essig keine Mineralsäure enthält, so muß die Asche genau die Alkalität der zugesetzten 25 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge zeigen; denn das gesamte Natriumhydroxyd ist in Acetat und dieses durch Glühen in Carbonat umgewandelt worden. Enthält der Essig jedoch freie Mineralsäure, angenommen Schwefelsäure, so ist die der Schwefelsäure äquivalente Menge Natriumhydroxyd in neutrales Sulfat umgewandelt und die Alkalität der Asche um die entsprechende Menge vermindert worden.

Man setzt zu der Asche 50 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure und kocht bis zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure. Nachdem man filtriert und das Unlösliche ausgewaschen hat, titriert man das Filtrat mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge unter Zusatz von Methylorange. Wir bezeichnen die verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge mit a.

Bezeichnet man die Menge freier Schwefelsäure in der angewandten Probe mit x, ausgedrückt in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n-H_2SO_4, so war die Alkalität des Glührückstandes $25 - x$; von den zugesetzten 50 ccm $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 blieben also $50 - (25 - x)$ übrig, und diese entsprechen den a ccm $^1/_{10}$ n-NaOH. Es ist somit $50 - (25 - x) = a$, woraus $x = (a - 25)$ ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure; dieses ist also die in den 25 ccm Essig enthaltene Menge freier Säure, ausgedrückt in $^1/_{10}$ n-H_2SO_4.

F. W. Richardson und J. L. Bowen[2]) haben aber gezeigt, daß das Resultat ungenau ist, wenn der Essig Phosphate enthält, wie dies bei Malzessig der Fall ist. Die Phosphate werden beim Glühen in tertiäre Phosphate umgewandelt, die einen Teil der 50 ccm Schwefelsäure neutrali-

1) Chem. News **53**, 182 (1886).
2) Journ. Soc. Chem. Ind. **25**, 836 (1906).

sieren, so daß die Alkalität (25 — x) zu groß, also a zu klein und demnach x zu klein gefunden wird. Dieser durch die Gegenwart von Phosphaten verursachte Fehler läßt sich jedoch durch eine zweite Titration unter Zusatz von Phenolphthalein vermeiden. Durch den Zusatz der 50 ccm $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 ist die Phosphorsäure frei gemacht worden. Wird nun mit $^1/_{10}$ n-NaOH in Gegenwart von Methylorange titriert, so wird, außer der freien Schwefelsäure, die Phosphorsäure so weit neutralisiert, daß primäres Phosphat gebildet wird (vgl. S. 209), mit anderen Worten, es wird ein Drittel der Phosphorsäure neutralisiert. Die hierzu im ganzen verbrauchte $^1/_{10}$ n-Natronlauge sei a′. Setzt man nun Phenolphthalein hinzu und titriert weiter bis auf rot, so wird (nach S. 209) sekundäres Phosphat gebildet, mit anderen Worten, das zweite Drittel der Phosphorsäure wird neutralisiert. Bezeichnet man den Mehrverbrauch an Natronlauge bei der zweiten Titration (also die für die Neutralisation des zweiten Drittels der Phosphorsäure verbrauchte Menge) mit b, so drückt 2 b das Volum Natronlauge aus, welches zu a′ zu addieren ist, um die ganze Menge Natronlauge zu erhalten, die zur Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure und der gesamten Phosphorsäure verbraucht wurde. Es ist also a′ + 2 b von 50 abzuziehen, um die Menge $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 zu erhalten, welche der nur durch x verminderten Alkalität in der Asche entspricht; es ist also: $50 - (a' + 2\,b) = 25 - x$, woraus $x = (a' + 2b - 25)$ ccm $^1/_{10}$ n-H_2SO_4.

Diese etwas verwickelten Verhältnisse lassen sich mit Hilfe einer graphischen Darstellung leichter übersehen. In Fig. 27, welche die Titration in Abwesenheit von Phosphat erläutert, bedeuten die Linien (1), (2), (3), (4), (5) der Reihe nach:

(1) die angewandte Menge Essigsäure plus der freien Schwefelsäure,

(2) die zugesetzten 25 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge,

(3) die von (2) übrig gebliebene Alkalität in der Asche,

(4) die zugesetzten 50 ccm $^1/_{10}$ n-H_2SO_4,

(5) die bei der Titration verbrauchte Menge $^1/_{10}$ n-Natronlauge a.

Dann ergibt sich beim Vergleich der Linien, daß (4) — (5) = (3) = (2) — x, oder 50 — a = 25 — x, woraus x = a — 25.

In Fig. 28 (Titration in Gegenwart von Phosphat) bedeuten:

(1) und (2) dasselbe wie vorhin,

(3) die Alkalität der Asche plus derjenigen der Phosphate,

(4) die zugesetzten 50 ccm $^1/_{10}$ n-H_2SO_4,

(5) die bei der Titration unter Zusatz von Methylorange

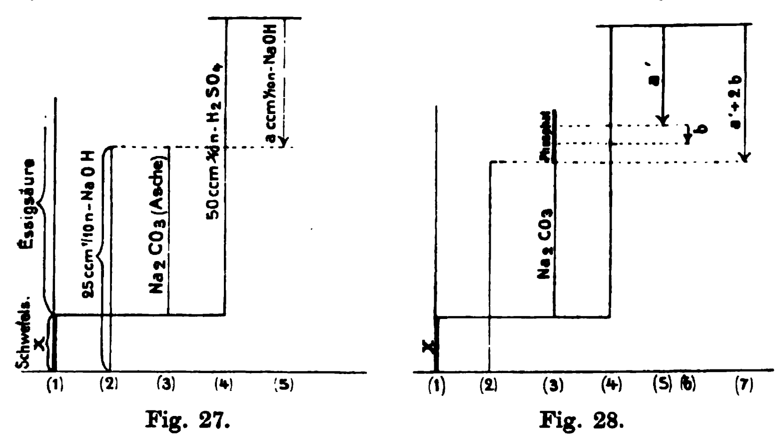


Fig. 27. Fig. 28.

verbrauchten a′ ccm $^1/_{10}$-NaOH, welche die überschüssige $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure plus $^1/_3$ der Phosphorsäure neutralisieren,

(6) den Mehrverbrauch b an $^1/_{10}$ n-NaOH bei der Titration unter Zusatz von Phenolphtalein,

(7) das berechnete Gesamtvolum (a′ + 2b) $^1/_{10}$ n-NaOH, welches zur Neutralisation der überschüssigen $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 und der Phosphorsäure verbraucht wurde.

Die Längenverhältnisse dieser Linien ergeben sofort: (4) — (7) = (3) = (2) — x, oder 50 — (a′ + 2 b) = 25 — x, woraus x = a′ + 2b — 25.

Es leuchtet ein, daß die zur abgemessenen Probe Essig zugesetzten 25 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH für eine beliebige Menge

Essigsäure ausreichen, falls diese Menge Natronlauge genügt, um die freie Mineralsäure zu übersättigen; ist die Menge der letzteren jedoch größer, was durch die neutrale Reaktion der Asche angezeigt würde (s. S. 268), so muß die Operation mit einem größeren Volum $^1/_{10}$ n-Natronlauge ausgeführt werden.

Bestimmung der Essigsäure in Acetaten. Wenn nach der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Methode die Anwesenheit freier Mineralsäuren nachgewiesen und die Menge dieser Säuren bestimmt worden ist, so wird die genaue Bestimmung der Essigsäure nach der Methode von R. Fresenius[1]) ausgeführt, indem man die Gesamtsäure mit Alkali neutralisiert, die Essigsäure unter Zusatz von Phosphorsäure abdestilliert und im Destillate titriert. Dieses Verfahren gilt allgemein auch für die Analyse von Acetaten, und es hat sich vor allen anderen noch immer als das beste bewährt[2]).

Man bringt in eine kleine tubulierte Retorte etwa 5 g des zu untersuchenden Materials (Natriumacetat, Calciumacetat oder die mit Natronlauge neutralisierte Essigsäure), ferner 50 ccm Wasser und 50 ccm von flüchtigen Säuren freie Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,2. Den im stumpfen Winkel umgebogenen und etwas nach oben gerichteten Retortenhals verbindet man mit einem Liebigschen Kühler und legt vor dessen Abflußöffnung einen Meßkolben von 500 ccm. Die Retorte steht nach hinten mittels eines bis fast auf ihren Boden reichenden und im Tubulus abgedichteten Glasrohres mit einem kleinen Dampfkessel in Verbindung oder, in Ermangelung eines solchen, mit einem Glaskolben; die Dampfzufuhr muß sich nach Belieben regulieren lassen. Man erhitzt die Retorte mit Hilfe eines Sandbades, bis ihr Inhalt fast trocken geworden ist, und leitet alsdann, indem man die Erhitzung des Sandbades mäßigt, einen Dampfstrom durch den Destillationsrückstand und zwar so lange, bis ein Tropfen des Destillats nicht mehr sauer reagiert.

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 5, 315 (1866), 14, 172 (1875).
2) Vgl. auch H. Philipps, Chem. News 53, 187 (1886).



Nachdem man das Destillat auf 500 ccm aufgefüllt und gemischt hat, titriert man 100 ccm (= 1 g Substanz) mit Normal-Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein. 1 ccm n-NaOH = 0,06004 g $C_2H_4O_2$ = 0,07907 g $Ca(C_2H_3O_2)_2$ = 0,08203 g $NaC_2H_3O_2$.

Von den für die Destillation in betracht kommenden Säuren eignet sich die Schwefelsäure nicht, weil sie gegen Ende, wo die Konzentration groß wird, auf die im rohen Calciumacetat enthaltenen empyreumatischen Stoffe einwirkt, wodurch schweflige Säure erzeugt wird, die ins Destillat übergeht. Bei reinen Acetaten kann Schwefelsäure benutzt werden. Salzsäure ist ungeeignet, weil ihr Überschuß zum größten Teil ins Destillat übergehen würde. Enthält die Substanz Chloride, z. B. Calciumchlorid, so geht auch bei Anwendung von Phosphorsäure etwas Salzsäure ins Destillat über. Dieses muß daher mit Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure auf Salzsäuregehalt geprüft werden. Tritt nur eine schwache Opalescenz auf, so ist der Gehalt unbedeutend; entsteht dagegen ein Niederschlag von Silberchlorid, so muß der Salzsäuregehalt titrimetrisch (s. bei den Fällungsanalysen) oder gewichtsanalytisch bestimmt und bei der Titration der Essigsäure in Rechnung gezogen werden.

Bestimmung der Weinsäure und des Weinsteins.

Die Weinsäure läßt sich, falls sie ungefärbte Lösungen gibt, leicht mit Normal-Natronlauge oder -Barytwasser unter Zusatz von Lackmustinktur in ihrer kochenden Lösung titrieren; nach der Gleichung:

$$2\,NaOH + H_2C_4H_4O_6 = Na_2C_4H_4O_6 + 2\,H_2O$$

	NaOH	$H_2C_4H_4O_6$
Mol.-Gew.	40,01	150,06
Äq.-Gew.	40,01	75,03

entspricht 1 ccm n-NaOH 0,07503 g Weinsäure. Sind die Lösungen gefärbt, so erkennt man das Ende der Sättigung mittels Tüpfelreaktion, indem man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lösung auf violettes oder rötlich violettes

Lackmuspapier bringt; man hört mit dem Zutropfen der Lauge auf, sobald die befeuchtete Stelle des Reagenspapieres bläulich erscheint.

Die Bestimmung der Weinsäure in den Rohprodukten, die zur Darstellung der Säure dienen, beruht auf der Abscheidung in Form von reinem Weinstein und dessen Titration. Das allgemein angewandte Verfahren ist die sogenannte „Salzsäuremethode" von Goldenberg, Geromont & Co.[1]).

6 g fein gemahlene und gepulverte Weinhefe[2]) werden mit 9 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,1 bei Zimmertemperatur gleichmäßig angerührt und eine Stunde unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser und läßt wiederum unter zeitweiligem Umrühren eine Stunde stehen. Die Masse wird dann mit Wasser in ein 100 ccm-Kölbchen gespült. Nach dem Auffüllen auf 100 ccm und Umschütteln filtriert man durch ein trocknes Faltenfilter in ein trocknes Glas und mißt sofort 50 ccm Filtrat in ein Becherglas ab. Diese Lösung wird in dem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase vorsichtig mit 18 ccm Kaliumcarbonatlösung (10 ccm = 2 g K_2CO_3) versetzt, zum Kochen erhitzt und 10 Minuten lang im Sieden erhalten, bis sich das Calciumcarbonat pulverig abgeschieden hat. Das Calciumtartrat wird hierbei in normales Kaliumtartrat umgewandelt. Danach bringt man das Ganze auf ein Saugfilter, wäscht mit siedendem Wasser vollständig aus und dampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasser-

1) Chemische Fabrik in Winkel a. Rh., Zeitschr. f. analyt. Chemie 37, 382 (1898).

2) Das wichtigste Rohmaterial der Weinsäureindustrie ist der Bodensatz des ausgegorenen Traubenmostes; es kommt im getrockneten Zustande in gelblichen bis dunkelroten Brocken in den Handel. Die Masse enthält 15 bis 30% Weinsäure in Form von Kaliumhydrotartrat und normalem Calciumtartrat, daneben die getrockneten Hefezellen, Traubenrückstände und anorganische Substanzen.



bade bis auf etwa 15 ccm ein. Die noch heiße Lösung wird mit 3 ccm Eisessig versetzt und 5 Minuten lang umgerührt. Hierdurch wird das normale Kaliumtartrat in Kaliumhydrotartrat umgewandelt. Man kann nun die Analyse entweder sogleich fortsetzen oder auch einige Zeit, etwa bis zum nächsten Tage, unterbrechen, letzteres empfiehlt sich jedoch nicht, wenn besonders unreine Weinhefen zur Untersuchung vorliegen, weil sich hierbei schleimige Ausscheidungen bilden, die auch nach längerem Auswaschen leicht Weinsäure zurückhalten. Sollte eine Unterbrechung der Analyse notwendig werden, so geschieht sie am besten nach dem Abmessen der 50 ccm der salzsauren Lösung.

Man gibt alsdann 100 ccm Alkohol von 94 bis 96% hinzu und rührt wiederum 5 Minuten lang, bis der anfangs käsig flockige Weinsteinniederschlag feinkörnig krystallinisch geworden ist. Darauf wird auf einem Saugfilter abfiltriert und mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Schließlich wird der Niederschlag samt Filter in ein Becherglas gebracht, der in der Porzellanschale haftende Weinstein mit siedendem Wasser dazu gespült, so daß man 100 bis 120 ccm Flüssigkeit hat, und mit $^1/_2$ n-Kalilauge titriert. Es kann auch Normal-Kalilauge benutzt werden, wenn man eine Bürette anwendet, die bei einem Gesamtinhalt von 10 ccm in $^1/_{50}$ ccm geteilt ist, so daß man $^1/_{100}$ ccm genau ablesen kann. Zur Feststellung des Endpunktes benutzt man empfindliches Lackmuspapier mit rotem bis rotviolettem Farbenton.

Gemäß der Gleichung:

$$KOH + KHC_4H_4O_6 = K_2C_4H_4O_6 + H_2O$$

Äq.-Gew. 56,11 188,15

entspricht 1 ccm n-KOH 0,18815 g Weinstein oder 0,15006 g Weinsäure.

Da jedoch die abgemessenen 50 ccm der salzsauren Lösung etwas mehr Substanz enthalten als die im 100 ccm-Kölbchen zurückgebliebenen 50 ccm der aus Lösung und ungelöstem Rückstande bestehenden Mischung (s. S. 274), so

muß an dem in Prozent ausgerechneten Weinsäuregehalt eine Korrektion angebracht werden. Nach empirischen Feststellungen sind von 20% Weinsäure 0,7% abzuziehen, von (20 + n)% sind (0,7 + 0,02 n)% abzuziehen.

Bei der Analyse von Weinstein und Calciumtartrat werden 3 g Substanz abgewogen, mit 9 ccm Salzsäure digeriert, die Lösung aber auf 100,5 ccm verdünnt; vom Filtrate werden 50 ccm zur Analyse weiter verwendet. Die Korrektion fällt dabei fort.

Die Kalilauge muß auf chemisch reinen Weinstein eingestellt werden und zwar unter Benutzung desselben Lackmuspapiers, welches bei der Analyse verwandt wird.

Nach P. Carles[1]) besteht die Hauptfehlerquelle der Methode in der Unreinheit des als Ursubstanz angewandten Weinsteins. Man stellt reines Salz in folgender Weise dar. Von Weinsäurekrystallen sucht man die kleinen, gut ausgebildeten aus und wägt 100 g davon ab, die man in etwa 1 l siedendem Wasser auflöst. Die, wenn nötig, filtrierte Lösung wird in zwei gleiche Teile geteilt. Den einen Teil erwärmt man stark und versetzt ihn allmählich und unter Umrühren mit einer bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten, filtrierten Lösung von Kaliumcarbonat so lange, bis das Aufbrausen plötzlich aufhört. Alsdann fügt man die zweite Hälfte der Weinsäurelösung hinzu und läßt erkalten. Die Mutterlauge wird abgegossen und der Krystallbrei zwei- oder dreimal mit warmem Wasser gewaschen. Das so erhaltene Kaliumhydrotartrat ist nach dem Trocknen rein aber auffallenderweise etwas hygroskopisch; man muß es daher umkrystallisieren. Zu diesem Zweck löst man das Produkt in kochendem Wasser, gießt die Lösung in Porzellanschalen und läßt über Nacht stehen. Alsdann gießt man die Mutterlauge ab, zerdrückt die großen Krystalle, wäscht sie mit destilliertem Wasser, läßt abtropfen und trocknet bis zum konstanten Gewicht.

Derselbe Autor macht auf eine andere Fehlerquelle

1) Journ. Pharm. et Chim. (6) 25, 335 (1907).

aufmerksam, die von Bedeutung werden kann, wenn die Menge des Calciumtartrats gleich ist derjenigen des Weinsteins, oder wenn sie gar größer ist als letztere. In diesem Falle kann es vorkommen, daß das Calciumtartrat bei der Zersetzung durch Kaliumcarbonat nicht vollständig in Kaliumtartrat umgewandelt wird. Es bilden sich alsdann Krystalle von Calciumtartrat, die beim nachfolgenden Kochen Anlaß zum Stoßen geben; diese Krystalle erschweren aber nicht allein die Operation des Kochens, sondern geben auch Anlaß zu Verlust an Weinsäure, weil sie durch das Kaliumcarbonat nur unvollständig umgewandelt, somit mit dem Calciumcarbonatniederschlage abfiltriert werden. Von der Anwesenheit von Calciumtartrat in diesem Niederschlage kann man sich leicht überzeugen, indem man den ausgewaschenen Niederschlag mit ganz verdünnter Essigsäure behandelt, wobei etwa vorhandenes Calciumtartrat ungelöst bleibt. Löst man dieses in verdünnter Salzsäure und fügt Calciumacetatlösung hinzu, so fällt nach einiger Zeit wieder Calciumtartrat aus.

Der erwähnte Übelstand läßt sich dadurch vermeiden, daß man die salzsaure Lösung vorsichtig in die Lösung von Kaliumcarbonat gießt. Verfährt man in dieser Weise, anstatt umgekehrt, so bleibt die größte Menge der Kohlensäure und somit auch des Calciums in Form von Hydrocarbonat in Lösung, und die Umsetzung wird vollständig. Es ist dann nur vorsichtiges Erwärmen des Glases erforderlich, um beim Entweichen des Kohlendioxyds ein Überschäumen zu verhüten; man hält zu diesem Zweck das Glas — in diesem Falle am besten ein Kölbchen — in der Hand über der Flamme und regelt durch Schütteln und Erwärmen das Aufbrausen so, daß ein Übersteigen unmöglich wird. Sobald die Kohlensäure entfernt ist, kann man die Flüssigkeit die erforderlichen 10 Minuten hindurch ruhig im Sieden erhalten.

Was den bei der Weinsäuretitration anzuwendenden Indicator betrifft, so empfehlen fast alle, die auf diesem Gebiete gearbeitet haben, das Lackmuspapier, obgleich

der allgemeinen Regel zufolge, nach welcher Phenolphthalein der eigentliche Indicator bei der Titration der organischen Säuren ist, dieser angezeigt erscheint. Allein P. Degener[1]) hatte schon 1897 gefunden, daß die Anwendung von Phenolphthalein keine brauchbaren Resultate gibt. Diese Frage bedarf einer weiteren Untersuchung[2]).

Auf der Titration des Weinsteins beruhen auch Methoden zur Bestimmung des Kaliums in Kalisalzen, die von A. Bayer[3]) verbessert wurden, bei denen aber die Löslichkeit des Weinsteins in den Waschflüssigkeiten berücksichtigt werden muß.

Citronensäure.

Bei der Titration der Citronensäure liegen ähnliche, noch nicht erforschte Verhältnisse vor wie bei der Weinsäure, indem die Resultate verschieden ausfallen, je nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedehitze titriert, und je nachdem man Lackmus oder Phenolphthalein als Indicator benutzt. Die Citronensäure hat die Formel $C_6H_8O_7 + H_2O$, mit dem Molekulargewicht 210,10; da sie dreibasisch ist, so ist ihr Äquivalentgewicht 70,03, und 1 ccm Normal-Natronlauge entspricht der Berechnung nach 0,07003 g Citronensäure:

$$\underset{3\,.\,40{,}01}{3\,NaOH} + \underset{210{,}10}{H_3C_6H_5O_7 + H_2O} = Na_3C_6H_5O_7 + 4\,H_2O.$$

Nach Degener (s. oben) gebraucht man jedoch beim Titrieren in der Siedehitze mehr Lauge; es macht ferner einen Unterschied, ob man die Normallauge wie gewöhnlich einstellt oder auf reine Citronensäure; es ist sogar noch nicht mit Sicherheit festgestellt, ob die Citronensäure

---

1) Chem. Zentralbl. 1897, II, 936.

2) Vgl. auch P. Carles, Journ. Pharm. et Chim. (6) 29, 381 (1909), der ebenfalls auf die Anwendung des Lackmuspapiers zurückgekommen ist.

3) Chem.-Ztg. 17, 686 (1893).

das Molekül Wasser bei 100° vollständig verliert oder nicht. In anbetracht all dieser noch bestehenden Unsicherheiten empfiehlt es sich, bei der Angabe von Analysenresultaten die Versuchsbedingungen genau anzugeben.

Oxalsäure.

Ebenso leicht wie Laugen mit Oxalsäure, kann diese mit Laugen titriert werden. Der beste Indicator ist Phenolphthalein, aber auch Lackmus leistet gute Dienste.

Fettsäuren.

Die acidimetrische Bestimmung der hochmolekularen Fettsäuren spielt eine Rolle bei der Untersuchung der Fette, Öle und Wachse. Diese Verbindungen haben bekanntlich eine sehr komplizierte Zusammensetzung und enthalten meist mehrere hochmolekulare Fettsäuren. Die Fette und Öle, sowohl pflanzliche wie tierische, sind Fettsäureester des Glycerins, also eines dreiwertigen Alkohols, während die Wachsarten Fettsäureester einwertiger Alkohole sind; daneben enthalten diese Substanzen auch noch freie Fettsäuren, die entweder im normalen Zustande der Substanzen schon in diesen vorhanden sind oder sich durch Ranzigwerden bilden. Die acidimetrische Bestimmung kann sich daher erstrecken auf die Menge der freien Säuren sowohl als auch auf die Gesamtmenge der freien und gebundenen Säuren. Dabei kommt es aber für die technische Analyse immer nur auf die Ermittelung der Summe der verschiedenen Säuren an, die im freien oder gebundenen Zustande vorhanden sind; die Resultate werden daher meist nicht in Gewichtsmengen der Säuren, sondern in Gewichtsmengen Alkalihydroxyd ausgedrückt, welche durch die Säuren gebunden werden.

Die Praxis hat eine Anzahl Bezeichnungen, „Zahlen“ oder „Grade“, adoptiert, durch welche die Resultate der verschiedenen, oben angedeuteten Untersuchungen dargestellt werden. Die hauptsächlichsten dieser Zahlen sind folgende.

1. Die **Säurezahl** gibt die Anzahl Milligramme Kaliumhydroxyd an, die erforderlich sind, um die freien Fettsäuren in 1 g Fett oder Wachs zu neutralisieren.

Diese Zahl bildet also das Maß der freien Fettsäuren, die in den genannten Substanzen enthalten sind, ausgedrückt in mg KOH. Man löst 5 oder 10 g Substanz in 50 ccm neutralem Alkohol oder in einem Gemisch von Alkohol und Äther und titriert unter Zusatz von Phenolphthalein mit $^1/_2$ n- oder $^1/_{10}$ n-Kali- oder Natronlauge. Hat man in Alkohol-Äther gelöst, so muß mit alkoholischer Lauge titriert werden (S. 282), die sonst aber keinen Vorzug vor der wässerigen Lauge besitzt. Als Endpunkt muß das erste Auftreten der Rotfärbung angesehen werden; denn bei längerem Stehen verschwindet die Färbung wieder, weil der geringe Alkaliüberschuß verseifend auf das Fett einwirkt. Etwa vorhandene Mineralsäure muß durch Waschen der Probe mit Wasser vorher entfernt werden. Da 1 ccm $^1/_{10}$ n-Alkalilauge 0,005611 g KOH enthält, so ist, nach der Definition, die Säurezahl bei E g Einwage und C ccm Laugeverbrauch, gleich $\frac{5,611\ n}{E}$.

Es würde den Rahmen dieses Buches überschreiten, näher auf die Bedeutung einzugehen, welche die Säurezahl, sowie die folgenden Zahlen, für die Beurteilung der Fette usw. haben; vgl. hierüber die Spezialwerke[1]), aber es sei doch hier darauf hingewiesen, daß die Säurezahl bei der Beurteilung nicht als eine „Konstante" des Fettes angesehen werden darf, d. h. nicht als eine Zahl, die für die Natur des Fettes usw. charakteristisch ist; sie hängt vielmehr ab von der Reinheit der Probe und den Veränderungen, die das Fett infolge des Alters, der Einwirkung der Luft und anderer Einflüsse erlitten hat.

Man kann das Resultat der Titration anstatt als „Säure-

1) J. Lewkowitsch in Lunges chem.-techn. Untersuchungsmethoden III, 151 (1905); von demselben: Chem. Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse (1905).

zahl", der obigen Definition gemäß, auch in Säureprozent ausdrücken, was natürlich nur auf einer Übereinkunft beruht. In England und Amerika rechnet man das verbrauchte Alkali, besonders bei Ölen, in Ölsäure um. Das Molekulargewicht der Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ ist 282,34; diese Menge neutralisiert 56,11 Teile KHO, und da die Säurezahl 1 einem Verbrauch von 0,001 g KOH entspricht, so ergibt sich aus der Proportion:

$$\begin{matrix} \text{g KOH} & \text{g Ölsäure} & & \\ 56{,}11 : & 282{,}34 & = 0{,}001 : x; & x = 0{,}00503, \end{matrix}$$

d. h. die Säurezahl 1 (also 0,001 g KOH-verbrauch auf 1 g Substanz) entspricht rund 0,005 g Ölsäure in 1 g, oder 0,5 g Ölsäure in 100 g Substanz. Die Hälfte der Säurezahl gibt also genügend genau Ölsäureprozent an.

Bei Schmierölen, die durch Behandeln mit Mineralsäuren raffiniert werden, ist es gebräuchlich, auch die freien Fettsäuren in Prozent SO_3 auszudrücken. Da 56,11 Teile KOH 40,035 Teile SO_3 entsprechen, so ergibt die Proportion:

$$\begin{matrix} \text{g KOH} & \text{g } SO_3 & & \\ 56{,}11 : & 40{,}035 & = 0{,}001 : x, & x = 0{,}000713, \end{matrix}$$

d. h. es entspricht die Säurezahl 1 0,000713 g SO_3 in 1 g Substanz oder 0,0713 g SO_3 in 100 g Substanz. Durch Multiplikation der Säurezahl mit 0,0713 erhält man also Prozent SO_3.

Als „Säuregrade" bezeichnet Köttstorfer die Anzahl Kubikzentimeter Normal-Kalilauge, die zur Neutralisation der in 100 g Fett enthaltenen freien Fettsäuren verbraucht werden. Die Umrechnung der Säurezahl 1 in „Säuregrade" ergibt sich aus der Proportion:

$$\begin{matrix} \text{g KOH} & \text{ccm n-KOH} & & \\ 0{,}05611 : & 1 & = 0{,}001 : x; & x = 0{,}01782. \end{matrix}$$

Dieser Wert ist noch mit 100 zu multiplizieren, so daß „Säuregrade" aus der Säurezahl durch Multiplikation der letzteren mit 1,782 erhalten werden.

Mit Hilfe der nachstehenden Tabelle lassen sich die vier verschiedenen Arten, den Säuregehalt auszudrücken, leicht in einander umwandeln.

Säurezahl	Ölsäure Proz.	SO_3 Proz.	Säuregrad (Köttstorfer)
1	0,503	0,0713	1,782
1,988	1	0,1415	3,542
14,02	7,05	1	25
0,561	0,282	0,04	1

2. Die Verseifungszahl (Köttstorferzahl) gibt die Anzahl Milligramme Kaliumhydroxyd an, die für die Verseifung von 1 g Fett usw. erforderlich sind.

Zur Bestimmung bedarf man einer alkoholischen Kalilösung, die in folgender Weise dargestellt wird: Etwa 40 g reinstes Kaliumhydroxyd werden in einem Literkolben in möglichst wenig Wasser gelöst; die Lösung wird mit reinstem Alkohol von wenigstens 96% auf 1 l gebracht und zum Klären stehen gelassen. Danach gießt man die klare Lösung in eine Flasche um oder filtriert sie, wenn nötig, durch ein großes Faltenfilter und bewahrt sie an einem kühlen Orte auf.

Die Lösung darf sich nach längerer Zeit nur schwach gelb, nicht dunkelbraun färben. Die Braunfärbung, welche das Erkennen des Indicatorumschlages erschwert, tritt ein, wenn der Alkohol verunreinigt war. Der zu verwendende Alkohol muß daher durch Kochen auf Zusatz von konzentrierter Kalilauge im Probierröhrchen geprüft werden.

Ausführung. Man wägt in einem 150 bis 200 ccm fassenden Kolben 1,5 bis 2 g des filtrierten Fettes ab und fügt mittels einer Pipette 25 ccm alkoholische Kalilauge hinzu. Man benutzt am besten eine Vollpipette und achtet darauf, daß das Auslaufen genau in derselben Weise stattfindet bei dieser Messung wie bei dem später auszuführenden blinden Versuche; auf das genaue Volum von 25 ccm kommt

es dabei nicht an. Alsdann wird der Kolben mit einem Rückflußkühler verbunden und auf dem Wasser- oder Sandbade eine halbe Stunde lang unter häufigem Umschwenken erwärmt, so daß der Alkohol schwach siedet. In jedem Falle muß das Erwärmen so lange fortgesetzt werden, bis keine Öltröpfchen mehr in der Lösung zu erkennen sind. In der noch warmen Lösung titriert man auf Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung das überschüssige Kaliumhydroxyd mit $^1/_2$ n-HCl zurück. Um nun alle Fehler zu vermeiden, die von einem Carbonatgehalt der Lauge oder von einer Einwirkung des Glases auf die Lauge herrühren können, behandelt man 25 ccm (s. oben) der alkoholischen Lauge in derselben Weise und titriert wie vorhin. Die Differenz der verbrauchten Volume Salzsäure entspricht der zur Verseifung verbrauchten Menge Kaliumhydroxyd. Wurden nach der Verseifung C', beim blinden Versuche C ccm $^1/_2$ n-HCl verbraucht, so wurden zur Verseifung verbraucht:

$$(C - C') \cdot \frac{0{,}05611}{2} \text{ g KOH}.$$

Diese Menge ist, da die Verseifungszahl sich auf 1 g Substanz und auf Milligramm KOH bezieht, noch durch die Einwage E zu dividieren und mit 1000 zu multiplizieren. Die Verseifungszahl ist demnach: $\frac{(C - C')\, 56{,}11}{E \cdot 2}$.

Es ist selbstredend, daß die Verseifungszahl, wenn das untersuchte Fett usw. freie Fettsäure enthält, die Summe der Mengen Kaliumhydroxyd darstellt, die zur Neutralisation der freien Fettsäuren und zur Neutralisation der an Glycerin gebundenen Fettsäuren erforderlich sind. Da die Verbindungen der Fettsäuren mit dem Glycerin Äther (oder Ester) sind (S. 279), so wird die Differenz zwischen der Verseifungszahl und der Säurezahl auch wohl Äther- oder Esterzahl genannt. In bezug auf die Bedeutung der Verseifungs- und Ätherzahl muß auf das S. 280 zitierte Werk von Lewkowitsch, Band I, S. 253, 305 verwiesen werden.

3. Die Reichert (oder Reichert-Meißl)zahl. Sie gibt die Anzahl Kubikzentimeter $^{1}/_{10}$ n-Kalilauge an, die zur Neutralisation der löslichen flüchtigen Fettsäuren erforderlich sind, welche aus 2,5 (oder 5 g) Fett nach dem Reichertschen Destillationsverfahren erhalten werden.

In der Definition liegt schon enthalten, daß die Reichertzahl eine willkürlich gewählte Bedeutung hat. Bekanntlich sind nur die niederen Glieder der Fettsäurereihe unter gewöhnlichen Umständen flüchtig, und zwar bei verschiedenen Temperaturgraden, und deshalb kann bei dem Reichertschen Destillationsverfahren nur ein Teil der flüchtigen Fettsäuren im Destillate erhalten werden. Man muß daher, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, die ein Maß der in einem Fett vorkommenden flüchtigen Fettsäuren sein sollen, genau nach den auf Übereinkommen beruhenden Vorschriften arbeiten. Namentlich muß bei Angabe der Resultate mitgeteilt werden, ob die Einwage 2,5 g (nach Reichert) oder 5 g nach Meißl betrug, s. weiter unten.

Man nimmt in der neuesten Zeit meist 5 g des geschmolzenen und gereinigten Fettes, übergießt die Probe in einem 200 ccm-Kolben mit 50 ccm Alkohol von 70% und fügt 2 g festes Kaliumhydroxyd hinzu. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Masse verseift, was durch häufiges Umschwenken erleichtert wird, und der Alkohol schließlich ganz verdampft. Danach löst man die Seifenmasse in 100 ccm Wasser, fügt 40 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) und einige Stückchen Bimsstein hinzu und destilliert mit Hilfe eines Liebigschen Kühlers in der Weise, daß in etwa einer Stunde genau 110 ccm übergehen, die in einem mit Marke versehenen Kolben aufgefangen werden. Hiervon werden in einen Meßkolben 100 ccm durch ein trocknes Filter filtriert und schließlich auf Zusatz von Phenolphthalein mit $^{1}/_{10}$ n-Kalilauge titriert. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge gibt, mit 1,1 multipliziert (zur Umrechnung von 100 ccm auf 110 ccm Destillat) die Reichert-Meißlzahl.

Es muß, wie schon gesagt, angegeben werden, auf welche Einwage sich die Zahl bezieht. Die Reichert-Meißlzahl kann nicht durch Verdoppelung der Reichertzahl erhalten werden; in ziemlicher Annäherung wohl durch Multiplikation mit 2,2.

Das Verfahren schließt mehrere Fehlerquellen ein; es ist deshalb üblich, mit den Substanzen (außer dem Fett)

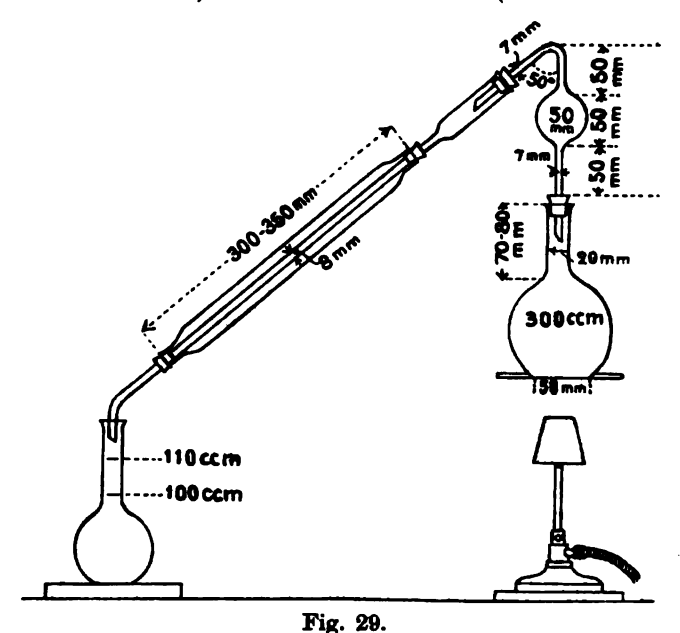


Fig. 29.

einen blinden Versuch unter denselben Versuchsbedingungen auszuführen und die Differenz als das definitive Resultat zu nehmen.

Wollny hat eine Modifikation der Arbeitsweise angegeben, welcher vielfach der Charakter einer Normalmethode, namentlich für die Butteranalyse beigelegt wird. Bei Anwendung dieses Verfahrens empfiehlt es sich sogar, dem Destillationsapparat die in Fig. 29 beigefügten Dimensionen zu geben.

Man bringt 5 g des geschmolzenen Fettes in den Kolben und fügt 2 ccm Natronlauge (dargestellt durch Auflösen

von reinem 98 proz. Natriumhydroxyd in der gleichen Menge Wasser, und gegen Kohlensäure geschützt aufbewahrt), sowie 10 ccm Alkohol von etwa 92% hinzu. Das Gemisch wird unter einem Rückflußkühler 15 Minuten lang in siedendem Wasser erhitzt und der Alkohol durch Erhitzen des Kolbens auf dem Wasserbade während etwa $^1/_2$ Stunde verdampft, bis die Seife trocken ist. Man setzt dann 100 ccm heißes Wasser, welches zuvor mindestens 10 Minuten lang im Sieden erhalten worden war, hinzu und erwärmt, bis die Seife gelöst ist. Dann fügt man 40 ccm Normal-Schwefelsäure, drei oder vier Stückchen Bimsstein hinzu und verbindet den Kolben, unter Zwischenschaltung des Kugelrohres, sofort mit dem Kühler. Man erwärmt den Kolben auf einer Asbestplatte von 12 cm Durchmesser, die in der Mitte ein Loch von 5 cm Durchmesser besitzt, zuerst mit einer kleinen Flamme, um die unlöslichen Fettsäuren zu schmelzen. Sobald die Flüssigkeit klar ist, verstärkt man die Flamme und destilliert so, daß in etwa 30 Minuten (zwischen 28 und 32) genau 110 ccm in den Meßkolben übergehen. 100 ccm werden, wie vorhin, mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge oder -Barytwasser unter Anwendung von Phenolphthalein titriert. Ein blinder Versuch wird ebenfalls ausgeführt, wobei nicht mehr als 0,3 ccm Lauge verbraucht werden soll. Wurden beim Hauptversuch C ccm, beim blinden Versuch C′ ccm Lauge verbraucht, so ist (C — C′) 1,1 die Reichert-Wollnyzahl.

Oxydations- und Reduktionsanalysen.

Bei den im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Sättigungsanalysen ist die Titerflüssigkeit eine Säure, wenn es sich darum handelt, eine basische Substanz zu bestimmen (Alkalimetrie), und eine Lauge, wenn es sich um die Bestimmung einer Säure handelt. Im vorliegenden Abschnitt werden Substanzen bestimmt, die entweder einer Oxydation oder einer Reduktion auf nassem Wege fähig sind; die Titerflüssigkeiten sind demnach Oxydations- bzw. Reduk-

tionsmittel, und die verschiedenen Methoden beruhen auf dem allgemeinen Prinzip, die zu bestimmende Substanz mittels der Titerflüssigkeit auf einen genau gekannten Oxydationsgrad zu bringen. Das Ende der Oxydation bzw. der Reduktion wird bei einigen Methoden ohne fremden Indicator, bei anderen unter Zusatz eines solchen erkannt.

Die hauptsächlichsten Oxydationsmittel sind: Kaliumpermanganat, Jod, Kaliumdichromat; die hauptsächlichsten Reduktionsmittel sind: Ferrosalze, Oxalsäure, Natriumthiosulfat, Alkaliarsenit, Stannochlorid.

Diese Aufzählung soll nur einen allgemeinen Überblick über die zur Verfügung stehenden Reagenzien geben; die Art und Weise der Wirkung ergibt sich aus den Anwendungen in den einzelnen Fällen.

Kaliumpermanganatlösung als Titerflüssigkeit.

Das Kaliumpermanganat verdankt seine Anwendung in der Maßanalyse der energisch oxydierenden Wirkung, die es auf Ferrosalze ausübt, sowie seiner starken Färbekraft. Zur Titration des Eisens wurde die Substanz, wie S. 2 schon erwähnt, zuerst von F. Margueritte[1]) benutzt; seitdem hat sie jedoch viel ausgedehntere und ebenso wichtige Anwendung gefunden, namentlich zur Bestimmung des Mangans. Das Kaliumpermanganat $KMnO_4$ bildet metallisch schimmernde, grünschwarze rhombische Prismen; 6,25 Teile lösen sich in 100 Teilen Wasser von 15°, die konzentrierte Lösung ist intensiv blauviolett, die verdünnte hellrosa gefärbt. Die färbende Wirkung ist so groß, daß ein Tropfen der Titerflüssigkeit, die 5 g Salz oder weniger im Liter enthält, genügt, um 100 ccm und mehr der titrierten Flüssigkeit deutlich rosa zu färben, sobald keine auf das Permanganat reduzierend wirkenden Substanzen mehr vorhanden sind. Anderseits aber wirkt die geringste Menge reduzierender Substanz entfärbend auf die verdünnte Permanganatlösung, und auf diesen beiden Eigenschaften, der Reduzier-

1) Ann. de Chim. et de Phys. (3) 18, 244 (1846).

barkeit und der Färbekraft, welche die Lösung in so hohem Grade besitzt, beruht ihre Anwendung bei den Oxydationsmethoden. Die schließlich auftretende bleibende Rotfärbung bildet immer die Endreaktion.

Aber gerade die große Empfindlichkeit gegen reduzierende Agenzien macht es nötig, alle solche Stoffe fern zu halten, damit der Wirkungswert der Permanganatlösung nicht vermindert wird. Dieses sind in erster Linie organische Substanzen, die schon durch den Staub der Luft in die Vorratsflaschen gelangen können. Ehe wir hierauf näher eingehen, müssen wir die Reaktionen kennen lernen, die bei der Anwendung von Permanganat hauptsächlich ins Spiel treten.

Die Einwirkung auf Ferrosalze erfolgt nach dem Schema:

$$2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O. \quad (1)$$

Der hierbei stattfindende Oxydationsprozeß erscheint in deutlicherer Form, wenn man nur den Sauerstoff abgebenden und den Sauerstoff aufnehmenden Körper zusammenstellt:

$$Mn_2O_7 + 10\,FeO = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO. \quad (2)$$

Diese Gleichung zeigt, daß 1 Molekül Manganheptoxyd, welches man in 2 Molekülen Kaliumpermanganat annehmen kann, 5 Atome Sauerstoff an oxydierbare Körper abgibt und selbst dabei zu Manganooxyd reduziert wird (Genaueres hierüber s. weiter unten). Die Gleichung zeigt auch, daß zum Zustandekommen der Reaktion freie Säure zugegen sein muß; denn, um die Produkte der rechten Seite in Lösung zu halten, ist mehr Säure erforderlich, als auf der linken Seite in Salzform vorhanden ist (vgl. auch Gleichung (1)). Schreibt man die Gleichung (1) in Ionenform, so tritt die Rolle, welche die Wasserstoffionen der Säure spielen, noch besser hervor:

$$MnO_4' + 5\,Fe^{\cdot\cdot} + 8\,H^{\cdot} = 5\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O. \quad (3)$$



Die 10 positiven Ladungen der Ferroionen auf der linken Seite verlangen 5 weitere, um die 15 positiven Ladungen der Ferriionen auf der rechten Seite zu bilden; ferner verbraucht die eine negative Ladung des Permanganations eine positive Ladung zur Neutralisation und außerdem noch zwei zur Ladung des Manganoions. Es werden also bei dem Prozeß im ganzen 8 positive Ladungen verbraucht, und diese werden geliefert von den Ladungen der Wasserstoffionen der Säure. Die Lösung muß daher stark angesäuert werden.

Die Regel, daß 1 Molekül Mn_2O_7 oder 2 Moleküle $KMnO_4$, die ja dem Mn_2O_7 äquivalent sind, 5 Atome Sauerstoff abgeben, gilt allgemein für Oxydationsvorgänge, die in stark saurer Lösung erfolgen, z. B. auch bei der Oxydation der Oxalsäure. Da 1 Mol. $C_2H_2O_4$, um in CO_2 und H_2O umgewandelt zu werden, 1 Atom O verbraucht, nach der Gleichung:

$$C_2H_2O_4 + O = 2\,CO_2 + H_2O,$$

so können $2\,KMnO_4$ $5\,C_2H_2O_4$ oxydieren:

$$2\,KMnO_4 + 5\,C_2H_2O_4 + 3H_2SO_4 = 10\,CO_2 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O. \qquad (4)$$

In Ionenform geschrieben:

$$2MnO_4' + 10H^{\cdot} + 5C_2O_4'' + 6H^{\cdot} = 10CO_2 + 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 8H_2O. \qquad (5)$$

Es muß jedoch bemerkt werden, daß die Abgabe von 5 Atomen Sauerstoff aus 2 Mol. $KMnO_4$ in saurer Lösung unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen nur erfolgt, wenn oxydierbare Körper zugegen sind. Ohne solche wird aus Kaliumpermanganat und Schwefelsäure nur Übermangansäure frei, die in saurer Lösung ziemlich beständig ist[1]):

$$2\,KMnO_4 + 2\,H_2SO_4 = HMnO_4 + K_2SO_4.$$

1) Über die Bedingungen, unter denen eine Permanganatlösung durch großen Überschuß von verdünnter Schwefelsäure Zersetzung unter Entwicklung von Sauerstoff erleidet, vgl. G. Blau und Th. Wallis, Ann. d. Ch. 345. 261 (1906), F. A. Gooch und

Was nun die Art der zuzusetzenden Säure anlangt, so könnte man aus den Ionengleichungen (3) und (5) schließen, daß es darauf nicht ankommt; denn diese Gleichungen verlangen nur, daß reichlich Wasserstoffionen vorhanden sind, daß also eine starke Säure zugesetzt wird. Die Praxis hat aber gelehrt, daß die Titration des Ferroeisens in Gegenwart von viel Salzsäure unter Umständen ungenaue Resultate gibt, und daß zum Ansäuern besser Schwefelsäure angewandt wird.

Die Methode war schon 15 Jahre lang im allgemeinen Gebrauch, indem man Eisen und Eisenerze in Salzsäure löste und die das Eisen als Ferrosalz enthaltende Lösung mit Kaliumpermanganat bis zum Auftreten der roten Farbe titrierte, als J. Löwenthal und E. Lenssen[1]) entdeckten, daß die Methode große Fehlerquellen besaß. Die genannten Autoren fanden auch, daß die Unregelmäßigkeiten allein der Salzsäure zuzuschreiben sind, daß hingegen bei Anwendung von Schwefelsäure richtige Resultate erhalten werden. Was aber bei der Untersuchung besonders auffiel, war folgender Umstand: wenn man bei der Titration von 10 ccm einer Salzsäure enthaltenden Ferrolösung z. B. 19,9 ccm Permanganat verbrauchte, und man fügte zu dieser fertig titrierten Lösung wieder 10 ccm derselben Ferrolösung, so betrug bei einer jetzt vorgenommenen Titration der Verbrauch an Permanganat nur 16,3 ccm und nahm bei zwei- oder dreimaliger Wiederholung dieser Operation ab bis auf 14,2 ccm, wonach bei fortgesetzter Wiederholung diese Zahl konstant blieb. Bei anderen Ver-

---

E. W. Danner, Berichte d. deutschen chem. Ges. 26, Ref. 267 (1893). Die letztgenannten Autoren fanden, daß $^1/_{10}$ n-Permanganatlösung durch Zusatz von mehr als 20% Schwefelsäure (1 : 1) schon in kurzer Zeit merklich zersetzt wird, und daß die Zersetzung mit der Stärke der Säure, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung wächst. Diese Tatsache verdient Beachtung, weil man häufig der Ansicht begegnet, bei Eisentitrationen könne man nie zuviel Schwefelsäure zersetzen.

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, 329 (1862).



suchen wurde der Permanganatverbrauch in der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung gemessen, darauf in einem Parallelversuche in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung; in der salzsauren Lösung war der Verbrauch größer als in der schwefelsauren. Als dann aber in der salzsauren Lösung die Titration, wie vorhin beschrieben, mehrfach wiederholt wurde, stimmten die Resultate bei der salzsauren und schwefelsauren Lösung überein. Hierdurch war die schädliche Einwirkung der Salzsäure erwiesen, aber nicht erklärt, warum bei den wiederholten Titrationen die Resultate genau wurden.

Die Aufsehen erregenden Untersuchungen von Löwenthal und Lenssen wurden sofort von R. Fresenius wiederholt und die Resultate bestätigt[1]). Wenn bis dahin brauchbare Resultate in salzsaurer Lösung erhalten worden waren, so erklärt sich dies nach Fresenius aus dem Einhalten gleicher Versuchsbedingungen bei der Titerstellung und bei der Analyse; er empfahl aber, von nun ab der schwefelsauren Lösung den Vorzug zu geben.

Nun ist aber das Lösen der Proben in Salzsäure oft kaum zu umgehen und die Umwandlung der salzsauren Lösung in die schwefelsaure eine zeitraubende Operation. Fresenius empfahl für diesen Fall, den Titer der Permanganatlösung mittels Ferrosulfatlösung festzustellen, die eigentliche Titration aber in der Weise vorzunehmen, daß man, ähnlich wie Löwenthal und Lenssen (s. oben), zu der titrierten Lösung immer wieder gleiche Volume der Probelösung hinzufügt und titriert, bis (nach 3 bis 4 maliger Wiederholung) der Permanganatverbrauch konstant würde.

Ein einfacheres Mittel, richtige Resultate in Gegenwart von Salzsäure zu erhalten, fand F. Keßler[2]) in einem Zusatz von Manganosulfat zur Ferrolösung, und dasselbe Mittel fand Cl. Zimmermann[3]) ohne Keßlers Arbeit

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, 361 (1862).

2) Poggend. Ann. 119, 225 (1863).

3) Berichte d. deutschen chem. Ges. 14, 779 (1881); Ann. d. Chem. 213, 305 (1882).

gekannt zu haben. Dieser Zusatz von Manganosulfatlösung zur salzsauren Ferrolösung wird seitdem allgemein angewandt; das Nähere über die Praxis der Methode siehe weiter unten; an dieser Stelle verlangt die theoretische Seite der Frage noch einige Erörterungen.

Von Löwenthal und Lenssen war schon beobachtet worden, daß in den Fällen, wo die Resultate infolge der Anwesenheit von Salzsäure ungenau waren, die Lösung nach Chlor roch. Dieses freie Chlor kann sich nur aus der Salzsäure entwickeln, und es lag nahe, neben der Oxydation des Ferrosalzes eine Oxydation der Salzsäure durch das Permanganat anzunehmen, nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 16\,HCl = 2\,KCl + 2\,MnCl_2 + 5\,Cl_2 + 4\,H_2O.$$

Die bei dieser Oxydation frei werdenden 10 Atome Chlor sind den bei der Oxydation des Ferrosalzes frei werdenden 5 Atomen Sauerstoff äquivalent; man könnte daher erwarten, daß das Chlor indirekt oxydierend auf das Ferrosalz wirkt und das Resultat dasselbe sein muß wie in Abwesenheit von Salzsäure. Dem widerspricht die Tatsache, daß Chlor, am Geruch erkennbar, frei wird, und man kann annehmen, daß das Gas infolge seiner großen Verdünnung nicht vollständig zur Oxydation von Ferrolösung verwertet wird; außerdem hängt die Geschwindigkeit, mit der das Chlor aus der Lösung entweicht, auch davon ab, ob das Permanganat schnell oder langsam zugesetzt und ob gerührt wird oder nicht. Was aber noch befremdender ist, ist die von Zimmermann gefundene Tatsache, daß beim Titrieren von Oxalsäure mit Permanganat sich aus vorhandener Salzsäure keine Spur Chlor entwickelt und die Resultate genau sind. Auch wird Salzsäure allein, selbst in ziemlich großer Konzentration, von Permanganat nicht merklich angegriffen, wenigstens nicht während der für die Oxydation des Ferrosalzes nötigen Zeit. Diese Beobachtungen führten zu dem Schluß, daß die Reaktion zwischen Salzsäure und Permanganat unter dem Einfluß der Gegenwart des Eisens, in irgend einer Form desselben, zustande kommt, und dies

ist auch von Keßler mit Bestimmtheit ausgesprochen worden. Es müßte daher von der Theorie verlangt werden, eine befriedigende Antwort auf die beiden Fragen zu geben; in welcher Weise wirkt das Eisen auf die Umsetzung zwischen Salzsäure und Permanganat ein, und in welcher Weise wirkt das zugesetzte Manganosalz dieser Zersetzung entgegen? Es muß aber von vornherein bemerkt werden, daß, ganz abgesehen von den älteren Erklärungsversuchen Keßlers, Zimmermanns und anderer, auch in der neueren Zeit eine erschöpfende Erklärung für die genannten Reaktionen noch nicht gefunden ist. W. Ostwald sagt mit bezug auf die Oxydation der Salzsäure durch Permanganat bei Gegenwart von Eisensalzen: es handelt sich hier um eine „induzierte" Reaktion, deren Gesetze noch nicht vollständig erforscht sind (s. weiter unten)[1]). In früheren Auflagen schrieb Ostwald die Oxydation der Salzssäure einer katalytischen Wirkung des Eisens zu. J. Wagner[2]) hält es für wahrscheinlich, daß neben der Oxydation des Ferrosalzes durch Permanganat die vorübergehende Bildung einer Ferrochlorwasserstoffsäure stattfinde, und daß diese Verbindung durch Permanganat schneller oxydiert werde als die Salzsäure. Es ist dies ein Analogieschluß, der sich auf eine ähnlich verlaufende Reaktion zwischen Permanganat und Platinchlorwasserstoffsäure stützt. Die Chlorbildung könnte demnach durch folgende Reaktion erklärt werden:

$$KMnO_4 + 4\,H_2FeCl_4 = KCl + MnCl_2 + 4\,FeCl_3 + 4\,H_2O + Cl.$$

Keßler[3]) zählt die Oxydation der Salzsäure durch Permanganat zu einer Reihe von Reaktionen, bei welchen eine sogenannte „Induktion" ins Spiel tritt, d. h. die unter gewöhnlichen Umständen nicht eintretende Oxydation der Salzsäure durch Permanganat wird durch die gleichzeitig

---

1) Die wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chemie 5. Aufl. (1910).

2) Maßanalytische Studien, Leipzig, O. Leiner 1898; Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 33 (1899).

3) Poggend. Ann. 119, 218 (1863).

und leicht stattfindende Oxydation des Ferrosalzes durch Permanganat eingeleitet, „induziert". Dieser Klasse von Reaktionen hat sich die Forschung in neuerer Zeit wieder zugewandt, wie sich aus der obigen Bemerkung Ostwalds ergibt[1]). Bis auf weiteres läßt sich daher nichts Gewisses über diese Reaktion sagen.

Dasselbe gilt von der die Zersetzung der Salzsäure verhindernden Wirkung des Manganosulfats. Keßler, der die hemmende Wirkung, die das Manganosalz auf die induzierte Oxydation der Salzsäure ausübt, zuerst beobachtet hat, gab hierfür eine Erklärung ebenfalls im Sinne seiner Induktionshypothese. Er nahm an, das Manganosalz wird, ebenso wie die Salzsäure, infolge der Reaktion Ferrosalz—Permanganat oxydiert, also durch „Induktion"; dabei wird jedoch um so mehr Manganosalz und um so weniger Salzsäure oxydiert, je mehr Manganosalz vorhanden ist. Da aber Manganioxyd und Eisenoxydul nicht neben einander bestehen können, so findet sofort eine Oxydation des Eisenoxyduls durch das Manganioxyd statt („induzierte Sauerstoffübertragung").

Nach Zimmermann lassen sich die Erscheinungen vielleicht in folgender Weise erklären: das in einem niederen Oxydationszustande (FeO) befindliche Metall absorbiert bei der Titration mittels Permanganat so energisch Sauerstoff, daß es in ein Hyperoxyd übergeführt wird, welches sofort wieder in Oxyd und Sauerstoff, der auf die Salzsäure unter Entwicklung von Chlor einwirkt, zersetzt wird; ist nun Manganosalz vorhanden, so kann dieses als Sauerstoffüberträger dienen, indem es zunächst Manganioxyd- oder -superoxydhydrat bildet, welches dann das im Oxydulzustande befindliche Metall (FeO) höher oxydiert (s. hierüber „Primäroxyde" im Inhaltsverzeichnis).

J. Wagner fügt hinzu, daß bei dieser Erklärung stillschweigend vorausgesetzt wird, daß Mangansuperoxyd die

1) Vgl. auch Zeitschr. f. physikal. Chemie 42, 641 (1903); 46, 777 (1903).



Salzsäure nicht oxydiert. Diese Erklärung stimmt insofern zu den Tatsachen, als in einer stark manganohaltigen Flüssigkeit durch Einwirkung des Permanganats sich sofort Mangansuperoxyd bildet:

$$3\,MnSO_4 + 2\,KMnO_4 + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Tatsache ist ferner, daß Salzsäure von Mangansuperoxyd erheblich langsamer oxydiert wird als von Permanganat, sei es in Gegenwart oder in Abwesenheit von Eisensalz. Die schützende Wirkung des Manganosalzes besteht daher in einer Verlangsamung der Reaktion, die ohne diesen Zusatz zu einer Chlorentwicklung führt.

Daß ein Zusatz von Manganochlorid nicht dieselbe schützende Wirkung hat wie ein Zusatz von Manganosulfat, wurde von sämtlichen genannten Autoren bestätigt, und ist leicht erklärlich, weil ja mit der Manganochloridlösung erhebliche Mengen Chlor in die Flüssigkeit gebracht werden. Interessant zu merken ist noch, daß die Verbesserung, die Keßler und Zimmermann an der Marguerittesehen Methode angebracht haben und die in einem Zusatz von Manganosalz besteht, im Prinzip dieselbe ist wie die, welche Fresenius aufgrund der von Löwenthal und Lenssen gemachten Beobachtungen vorgeschlagen hatte (vgl. S. 291); denn durch die wiederholten Titrationen in derselben Flüssigkeit bringt Fresenius nach und nach eine gewisse Menge von Manganosalz, entstanden aus der Zersetzung des Kaliumpermanganats (Gleichung (1) S. 288), in die Lösung. Man kann sogar sagen, daß das Freseniussche Verfahren das rationellere ist, weil bei diesem nur so viel Manganosalz hinzukommt, als für die beabsichtigte Wirkung erforderlich ist; allein der von Zimmermann auf 20 ccm einer 20prozentigen Manganosulfatlösung normierte Zusatz ist bequemer und in allen Fällen ausreichend.

Nach S. 294 erklärt Zimmermann die Entwicklung von Chlor in Abwesenheit von Manganosalz, sowie die schützende Wirkung dieses Salzes in der Weise, daß er

annimmt, das Permanganat oxydiert das Ferroeisen zunächst zu einem Eisensuperoxyd, welches in Abwesenheit von Manganosalz die Salzsäure unter Entwicklung von Chlor oxydiert; ist jedoch Manganosalz zugegen, so wird dieses durch das Eisensuperoxyd zu Mangansuperoxyd oxydiert, und letzteres überträgt den aufgenommenen Sauerstoff auf das noch vorhandene Ferroeisen.

Diese Hypothese hat sehr viel an Wahrscheinlichkeit gewonnen, seitdem W. Manchot (s. „Primäroxyde) durch experimentelle Untersuchungen nachgewiesen hat, daß bei der Reaktion zwischen Ferrosalz und Permanganat zunächst ein Peroxyd des Eisens von der Formel Fe_2O_5 entsteht, welches dann durch weiteres Ferrosalz zu Ferrisalz reduziert wird:

$$Mn_2O_7 + 2\,FeO = 2\,MnO_2 + Fe_2O_5, \quad (1)$$
$$Fe_2O_5 + 4\,FeO = 3\,Fe_2O_3. \quad (2)$$

Diese sekundäre Reaktion verläuft unter den Bedingungen der Titration in schwefelsaurer Lösung außerordentlich rasch, so daß es zu einem Freiwerden von Sauerstoff nicht kommt. Daher ist die Titration so genau. Gleichzeitig wirkt auch das nach Gleichung (1) gebildete MnO_2 oxydierend auf FeO:

$$MnO_2 + 2\,FeO = Fe_2O_3 + MnO. \quad (3)$$

Ist jedoch Salzsäure zugegen, so wird diese von dem Eisenperoxyd unter Chlorentwicklung oxydiert:

$$Fe_2O_5 + 10\,HCl = 2\,FeCl_3 + 5\,H_2O + 2\,Cl_2. \quad (4)$$

Die Chlorentwicklung wird aber in Gegenwart von Manganosalz verhindert, erstens, weil Manganosalz mit Permanganat unter Bildung von Mangansuperoxyd reagiert (vgl. Volhard's Manganbestimmung):

$$Mn_2O_7 + 3\,MnO = 5\,MnO_2; \quad (5)$$

und zweitens, weil gleichzeitig Manganoxydul durch das Eisensuperoxyd oxydiert wird:

$$Fe_2O_5 + 2\,MnO = 2\,MnO_2 + Fe_2O_3, \quad (6)$$

wobei das entstehende MnO_2 den vom Eisensuperoxyd aufgenommenen Sauerstoff nach Gleichung (3) wieder auf Eisenoxydul überträgt.

Die beschriebenen Reaktionen werden begünstigt durch den Umstand, daß Mangansuperoxyd mit Salzsäure nicht sehr rasch reagiert (vgl. S. 295) und ferner dadurch, daß die Menge des Manganosalzes die des Eisens weit übertrifft.

Nach S. 289 geben 2 Moleküle $KMnO_4$, wenn sie in saurer Lösung oxydierend wirken, 5 Atome Sauerstoff ab, wobei das Manganheptoxyd Mn_2O_7 zu Manganoxydul reduziert wird. In alkalischer Lösung werden an organische Substanzen ebenfalls 5 Atome Sauerstoff abgegeben[1]). Von dieser Reaktion wird Gebrauch gemacht zur Bestimmung der organischen Stoffe in gewöhnlichem Wasser; da man jedoch diese organischen Stoffe nicht kennt, so besteht ihre „Bestimmung" nur im Messen der verbrauchten Permanganatmenge oder der Berechnung der Sauerstoffmenge, die zur Oxydation der in einer bestimmten Menge Wasser enthaltenen organischen Stoffe vom Permanganat abgegeben wird. Verdünnte Alkalilaugen bewirken auch beim Kochen keine merkliche Veränderung des Permanganats, wenn die Lauge rein ist; enthält die Lauge jedoch organische Substanzen oder andere reduzierende Stoffe (Sulfid, Thiosulfat) gelöst, so nehmen schwach rot gefärbte Permanganatlösungen zuerst eine blaue und schließlich eine grüne Färbung an, indem das Permanganat zu Manganat reduziert wird.

In neutraler und in schwach saurer Lösung wird Permanganat durch Manganosalz nur bis zur Bildung von Superoxyd reduziert:

$$2\,KMnO_4 + H_2O = 2\,MnO_2 + 2\,KOH + 3\,O,$$

eine Reaktion, die zur Bestimmung von Mangan benutzt wird.

1) Vgl. Tiemann-Gärtners Handb. d. Untersuchung der Wässer, 4. Aufl. (1895) S. 273.



Salpetersäure wirkt auf Permanganat nicht entfärbend ein, wenn sie frei von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs ist; diese Oxyde reduzieren jedoch energisch Permanganat, so daß man Stickstofftetroxyd in rauchender Salpetersäure, salpetrige Säure in der Schwefelsäure, sowie die Nitrite mit Permanganat titrieren kann. Da sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf oxydierbare Stoffe die niederen Stickstoffoxyde bilden, die oft schwer zu entfernen sind, so vermeidet man die Anwendung der Salpetersäure möglichst. Nur in einem Falle wird Salpetersäure zum Ansäuern benutzt; siehe die Manganbestimmung nach Volhard.

Von großer Wichtigkeit ist das Verhalten des Permanganats gegen Manganosalz unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Versetzt man eine nicht zu verdünnte, neutrale oder angesäuerte Lösung von Manganosulfat mit Kaliumpermanganatlösung, so fällt braunes flockiges Mangansuperoxydhydrat aus[1]). Das Superoxyd stammt zumteil aus dem Manganosalz, welches oxydiert, zumteil aus dem Permanganat, welches reduziert wird (vgl. Gleichung (5) S. 296). Sobald alles Manganosalz oxydiert ist, färbt ein Überschuß des Permanganats die Lösung rot. Wenn diese Reaktion zur Titration des Manganoxyduls benutzt wird, darf natürlich kein Ferrosalz zugegen sein, sondern man oxydiert das Eisen zu Ferrisalz und fällt es aus; (das Nähere s. bei Mangantitration nach Volhard).

Versetzt man aber eine stark verdünnte und stark angesäuerte Lösung von Manganosalz mit Permanganat, so wirken die beiden Lösungen nicht auf einander ein. Man kann daher Ferrolösungen, die Manganosalz enthalten, mit Permanganat titrieren. Die genannten Bedingungen sind die, welche bei dem Keßler-Zimmermannschen Verfahren eingehalten werden; die S. 295 erwähnte Bildung von Mangansuperoxyd tritt also nicht in die Erscheinung.

1) Die Bezeichnung Mangansuperoxydhydrat wird der Einfachheit halber gewählt; die Niederschläge enthalten wechselnde Mengen von Wasser.



Das unter diesen Bedingungen sich bildende Mangansuperoxyd dient nur als Sauerstoffüberträger, so daß die Lösung nach vollendeter Oxydation des Eisens Manganosalz enthält wie vor dem Zusatz der Permanganats. Dieselben Bedingungen: starke Verdünnung und großer Zusatz von Schwefelsäure müssen eingehalten werden bei der Wertbestimmung des Braunsteins nach der Eisenmethode (s. diese). Nach dieser Methode läßt man das Mangansuperoxyd in saurer Flüssigkeit auf eine bekannte, im Überschuß vorhandene Menge Ferrosulfat einwirken, wobei das Mangansuperoxyd zu Manganosalz reduziert und die äquivalente Menge Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert wird. Die Rücktitration des Ferrosalzes erfolgt also in Gegenwart von Manganosalz; daher muß stark verdünnt und stark angesäuert werden.

Bei der Anwendung von Permanganat als Titerflüssigkeit schaden Ammoniumsalze in der zu titrierenden Lösung nicht. Alle reduzierenden Stoffe müssen dagegen ferngehalten werden, z. B. schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Stanno-, Cupro-, Mercurosalze, und namentlich organische Stoffe, obwohl Essigsäure (vgl. M. Fischer), Weinsäure und Alkohol nicht sofort entfärbend einwirken. Direkt titrierbar ist aber von organischen Säuren nur die Oxalsäure.

Der Titration von Ferrosalz mit Permanganat geht gewöhnlich eine Reduktion des Ferrieisens zu Ferroeisen vorher, die entweder mit metallischem Zink in schwefelsaurer Lösung oder mit Stannochlorid bewirkt wird; daher ist das Verhalten dieser Reduktionsmittel gegen Permanganat von Wichtigkeit. Reduziert man die Ferrilösung mit Stannochlorid, so würde der notwendig anzuwendende Überschuß dieses Salzes ebenso energisch reduzierend auf Permanganat wirken wie das Ferrosalz. Um dieses zu vermeiden, oxydiert man das überschüssige Stannosalz mit Mercurichlorid zu Stannisalz; hierbei scheidet sich unlösliches Mercurochlorid ab, das gegen Kaliumpermanganat indifferent ist.

Reduziert man jedoch die Ferrilösung mit metallischem Zink, so müssen verschiedene Fehlerquellen ausgeschlossen

werden, die einen schädlichen Permanganatverbrauch verursachen. Nach Fr. Jones[1]) und J. A. Wanklyn und W. Cooper[2]) reduziert freier Wasserstoff die Permanganatlösung. J. Volhard[3]) bestätigt dies, indem er empfiehlt, den zur Fällung des Eisens dienenden Zinkoxydschlamm (s. Volhards Methode) dadurch auf metallisches Zink zu untersuchen, daß man eine Probe des Schlammes in verdünnter Schwefelsäure löst, die mit einem Tropfen Permanganat gefärbt ist. Man kommt indes nicht in die Lage, die Titration mit Permanganat in einer Flüssigkeit vorzunehmen, in der sich Wasserstoff entwickelt; denn man gießt die reduzierte Lösung von dem Zink ab, und die geringe Menge Wasserstoff, die in der Lösung absorbiert bleibt, kann keinen Fehler verursachen.

Zink selbst reduziert Permanganat nicht[4]). Allein, auch die reinsten Sorten Zink hinterlassen beim Auflösen einen flockigen, schwarzen Rückstand, der reduzierend auf Permanganat einwirkt; Zink enthält außerdem häufig Eisen, und wenn es carbidhaltig ist, so entwickeln sich Kohlenwasserstoffe, die ebenfalls Permanganat verbrauchen. Das Nähere s. bei der Titration des Eisens mit Permanganat.

Darstellung der Permanganatlösung.

Kaliumpermanganatlösung wird sowohl in normaler (zehntelnormaler usw.) als in empirischer Stärke bereitet. Was die Normalität anlangt, so gilt das S. 106 Gesagte; sie ist verschieden je nach der Reaktion, die sich bei der Anwendung vollzieht. Soll Ferrosalz mit Permanganat titriert werden, so erfolgt die Oxydation nach der Gleichung:

$$\underset{2\,.\,158{,}03}{2\,KMnO_4} + \underset{10\,.\,55{,}85\ Fe}{10\,FeSO_4} + 8\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

1) Chem. News 37, 36 (1878).
2) Phil. Mag. [5] 6, 288 (1878).
3) Ann. der Chemie 198, 345 (1879).
4) W. B. Giles, Chem. News 15, 204 (1867).

Es werden also, wie S. 288 gezeigt, 5 Atome Sauerstoff abgegeben, die 10 Atomen Wasserstoff äquivalent sind. Eine normale Permanganatlösung für diesen Zweck enthält daher, nach der Definition S. 100, 104, $\frac{2\,.\,158{,}03}{10} = 31{,}606$ g $KMnO_4$.

Soll dagegen Manganosalz mit Permanganat titriert werden, so erfolgt die Oxydation nach der Gleichung:

$$\underset{2\,.\,158{,}03}{2\,KMnO_4} + 3\,MnSO_4 + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + K_2SO_4 + H_2SO_4 \quad (1)$$

und hierbei werden, wie Gleichung (5) S. 296 zeigt, nur 3 Atome Sauerstoff, äquivalent 6 Atomen Wasserstoff, abgegeben, weshalb eine normale Lösung für diesen Fall $\frac{2\,.\,158{,}03}{6} = 52{,}676$ g $KMnO_4$ enthalten müßte. Nun ist der erstgenannte Fall der häufiger vorkommende, und wenn von normaler Permanganatlösung schlechthin gesprochen wird, so versteht man darunter eine solche, die 31,606 g $KMnO_4$ im Liter enthält.

In den technischen Laboratorien werden meist empirische Permanganatlösungen benutzt, die so eingestellt sind, daß 1 ccm genau 0,01 g Eisen anzeigt, oder unbestimmte Lösungen, von denen 1 ccm ungefähr 0,01 g Eisen entspricht, und deren Wirkungswert, da er nicht absolut unveränderlich ist, von Zeit zu Zeit genau bestimmt wird. Selbstredend kann man auch eine Lösung von normaler oder, was praktischer ist, von zehntelnormaler Stärke herstellen. Den Berechnungen wird der Einfachheit halber meist $^1/_{10}$ n-Permanganat zugrunde gelegt; ist die wirkliche Normalität n′, und ist C die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter, so würden n′ C ccm normale, und 10 n′ C ccm $^1/_{10}$ n-Permanganatlösung verbraucht werden. Enthält 1 ccm einer Lösung p g $KMnO_4$, so hat sie die Normalität

$$n' = \frac{p}{0{,}031606}.$$

Dieselbe Titerflüssigkeit, die zur Eisenbestimmung dient, wird dann auch zur Mangantitration angewandt,

nachdem man aus dem „Eisentiter“ den „Mangantiter“ berechnet hat. Eine Permanganatlösung, von der 1 Liter 10 g Eisen entspricht, enthält 5,659 g $KMnO_4$ im Liter, nach der Gleichung S. 300:

g Fe g $KMnO_4$

10 . 55,85 : 2 . 158,03 = 10 : x, woraus x = 5,659 g $KMnO_4$.

Von dieser Lösung entspricht also 1 ccm 0,01 g Eisen.

Zur Berechnung des theoretischen Mangantiters dienen die zwei vereinfachten Gleichungen:

$$Mn_2O_7 + \underset{10\,.\,55{,}85\ Fe}{10\,FeO} = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO$$

$$Mn_2O_7 + \underset{3\,.\,54{,}93\ Mn}{3\,MnO} = 5\,MnO_2,$$

aus welchen sich ergibt:

g Fe g Mn

10 . 55,85 : 3 . 54,93 = 0,01 : x, woraus x = 0,0029506,

d. h. 1 ccm der Permanganatlösung, der 0,01 g Eisen entspricht, entspricht 0,0029506 g Mangan. Daß dieser theoretische Wert für die Ausführung der Manganbestimmung abgeändert werden muß, wird weiter unten erörtert.

Obschon nun das Kaliumpermanganat heute in großer Reinheit im Handel vorkommt, so kann das Präparat für genaue Analysen doch niemals als Ursubstanz angesehen werden, weil seine qualitative Prüfung nicht so einfach ist, wie bei anderen Ursubstanzen z. B. beim Natriumcarbonat, und weil die Lösung, frisch bereitet, nicht „titerfest“ ist, sondern erst nach längerem Stehen einen festen Titer annimmt (vgl. Skrabal). Man braucht daher mit dem genauen Abwägen von 5,659 g Salz keine Zeit zu verlieren, sondern wägt rund 5 g Kaliumpermanganat ab, die man in Wasser zu einem Liter auflöst. Es hat nicht viel Zweck, große Anforderungen an die Reinheit des destillierten Wassers zu stellen; man hält am besten immer eine Lösung von der verlangten Stärke vorrätig, damit das Permanganat Zeit hat, die ihm schädlichen Stoffe (Spuren von organischer

Substanz, Ammoniak usw.) zu zerstören, wozu wenigstens 8 Tage erforderlich sind. Ermittelt man alsdann den Titer und bewahrt die Lösung vor direktem Sonnenlicht, Staub, Verdunstung und reduzierenden Dämpfen geschützt auf, so bleibt der Titer lange Zeit konstant und braucht nur jeden Monat ein- oder zweimal kontrolliert zu werden.

Titerstellung der Permanganatlösung.

Es sind so viele Methoden für diese Titerstellung vorgeschlagen worden, daß es nur verwirrend wirken könnte, sie alle aufzuführen. Wie schon wiederholt hervorgehoben, kommt es bei jeder Titerstellung in erster Linie darauf an, eine Urtitersubstanz anzuwenden, die eine ganz genau bekannte Menge des wirksamen Bestandteils enthält. Gäbe es für jede Methode eine Ursubstanz, die als wirksamen Bestandteil den im Analysenobjekt zu bestimmenden enthielte, so wäre damit die rationellste Forderung der Maßanalyse, jeden Stoff mit sich selbst zu messen, erfüllt. Da dieses jedoch nicht immer möglich ist, so muß der Titer einer Lösung häufig auf Umwegen ermittelt werden. Will man mit einer Permangatlösung Eisen bestimmen, so ist die Möglichkeit gegeben, den Titer entweder mit reinem metallischem Eisen oder auch mit einem Eisensalz von genau bekannter Zusammensetzung festzustellen. Diese Methode verdient daher an erster Stelle genannt zu werden.

1. Titerstellung mit metallischem Eisen. Daß keine der auf hüttenmännischem Wege erzeugten Eisensorten chemisch reines Eisen darstellt, ist bekannt. Die reinste Sorte ist der sogenannte Blumendraht, der im Durchschnitt 99,7% Eisen enthält, während der Rest hauptsächlich aus Kohlenstoff besteht (s. weiter unten). Chemisch reines Eisen kann bis jetzt nur auf elektrolytischem Wege gewonnen werden; das so dargestellte Eisen sollte füglich als Urtitersubstanz betrachtet werden, und die damit erhaltenen Resultate sollten als Norm für die nach allen anderen Methoden erhaltenen dienen.

Nach A. Classen stellt man elektrolytisches Eisen in folgender Weise dar. In einer tarierten Platinschale löst man etwa 1 g krystallisiertes Ferro-Ammoniumsulfat in ca. 25 ccm Wasser auf, fügt eine kalt gesättigte Lösung von Ammoniumoxalat hinzu, bis die Lösung intensiv gelbrot erscheint. In dieser Flüssigkeit löst man noch 4 bis 5 g Ammoniumoxalat unter Erwärmen auf, verdünnt mit Wasser, bis die Schale beinahe gefüllt ist, und scheidet unter Anwendung einer Scheibenanode das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strome von 1 bis 1,5 Ampère aus. Sobald die Flüssigkeit entfärbt ist, unterbricht man den Strom, gießt die Lösung sofort ab und wäscht das auf der Platinschale fest haftende Eisen zuerst mit kaltem Wasser, darauf mit reinem starkem Alkohol wiederholt aus. Die Schale wird wenige Minuten im Luftbade (bei 80 bis 100°) getrocknet und nach dem Erkalten (im Exsiccator) gewogen. Man übergießt das Eisen in der mit einem Uhrglase bedeckten Schale mit verdünnter Schwefelsäure und fügt alsdann konzentrierte Säure hinzu, so daß die Flüssigkeit sich erwärmt, wonach die Lösung rasch erfolgt. Die heiße Lösung wird sofort in der Platinschale mit Permanganat bis zur bleibenden schwachen Rotfärbung titriert. Bedeutet E das Gewicht des niedergeschlagenen Eisens und C die Anzahl Kubikzentimeter Permanganat, so entspricht 1 ccm Permanganatlösung $\frac{E}{C}$ g Eisen.

Von verschiedenen Autoren ist behauptet worden, der auf diese Weise erzeugte Eisenniederschlag enthielte Kohlenstoff. A. Classen hat an verschiedenen Stellen und zusammenfassend in dem unter[1]) angegebenen Werke das Grundlose dieser Behauptung dargetan. Hier genügt es, darauf hinzuweisen, daß kohlenstoffhaltiges Eisen nur dann erhalten wird, wenn man den Strom nach vollständiger Abscheidung des Eisens ungebührlich lange durch die Ammo-

1) Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 5. Aufl. (1908) S. 169.



niumcarbonat enthaltende Lösung gehen läßt. Dieser Fehler ist aber im vorliegenden Falle um so leichter zu vermeiden, als es sich nicht um vollständige Abscheidung des Eisens aus der Lösung handelt; unterbricht man den Strom, wenn noch eine geringe Menge Eisen in Lösung ist, so ist man sicher, einen kohlenstofffreien, überhaupt chemisch reinen Eisenniederschlag zu erhalten. F. P. Treadwell bemerkt zu den Resultaten, die Schudl in seinem Laboratorium bei der Titerstellung mit Elektrolyteisen und mit anderen Ursubstanzen erhalten hat: „Eine solche Übereinstimmung der Resultate würde undenkbar sein, wenn das elektrolytische Eisen so unrein wäre, wie viele Autoren behaupten. Ich betone, daß das nach der oben geschilderten Methode gewonnene elektrolytische Eisen keine oder höchstens ganz unbedeutende Spuren von Kohlenstoff enthält[1])“.

Der Einwand, daß die Herstellung des elektrolytischen Eisens umständlich ist, darf, wenn es auf genaue Titerstellung ankommt, nicht gelten. Die wiederholte Kontrolle der Permanganatlösung kann indes mit weniger reinem Eisen ausgeführt werden, wenn man, wie nachstehend beschrieben, verfährt.

Der früher als möglichst reines Eisen geltende Blumendraht enthält, wie schon erwähnt, etwa 99,7% Eisen. Gesetzt, man hätte den Eisengehalt durch Gewichtsanalyse genau festgestellt, so würde man unter Zugrundelegung des so bestimmten richtigen Eisengehaltes dennoch den Titer der Permanganatlösung falsch berechnen. Man sollte zwar erwarten, daß nach der obigen Beziehung, 1 ccm Permanganat $= \frac{E}{C}$ g Eisen, der Titer richtig ausfiele, wenn für E der wirkliche Eisengehalt der Einwage eingesetzt wird. Allein nach vergleichenden Versuchen, die Schudl

1) Vgl. auch F. Foerster, Beiträge z. Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens, Verlag v. W. Knapp, Halle a. S. 1909; ferner A. Skrabal, Zeitschr. f. analyt. Chemie 42, 359 (1903).

in **Treadwells** Laboratorium mit Elektrolyteisen und mit Blumendraht angestellt hat, wird der Titer mit Blumendraht zu niedrig erhalten, d. h. man verbraucht mehr Kubikzentimeter Permanganat als dem wirklichen Eisengehalt der Einwage entspricht, und sogar mehr als der Einwage entspricht, wenn sie 100prozentiges Eisen wäre, gleichsam als ob E mehr als 100% Eisen enthielte. Diese auffallende Tatsache läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß die etwa 0,3% ausmachenden Verunreinigungen im Blumendraht auf das Permanganat einwirken. Die Verunreinigungen bestehen aus Kohlenstoff, Schwefel, Silicium und Phosphor und sind im Eisen in Form von Carbid, Sulfid, Silicid und Phosphid enthalten. Beim Lösen des Drahtes in Schwefelsäure bilden sich aus diesen Verbindungen Kohlenwasserstoffe, Schwefel-, Silicium- und Phosphorwasserstoff, welche, da sie zum Teil in der Lösung verbleiben, reduzierend auf Permanganat einwirken, so daß der Draht sich tatsächlich so verhält, als ob er mehr als 100% Fe enthielte[1]).

---

1) **Über zu hohen und zu niedrigen Titer.** Die Beziehung: 1 ccm Titerlösung $= \frac{E}{C}$ g wirksame Substanz gibt in allen Fällen Rechenschaft darüber, ob ein Titer zu hoch oder zu niedrig bestimmt wird. E bedeutet entweder die eingewogene Menge Ursubstanz in Gramm, wenn der Titer in dieser Ursubstanz ausgedrückt wird, z. B. Na_2CO_3 beim Einstellen einer Säure; oder aber das Gewicht der in der Ursubstanz enthaltenen wirksamen Substanz, wenn nur ein Bestandteil der Ursubstanz für die Titerstellung von Bedeutung ist. Im ersteren Falle wird E direkt durch die Wägung erhalten, im letzteren erst aus der Wägung und der Formel, oder aus der Analyse der Substanz berechnet. In beiden Fällen ist der Titer $\frac{E}{C}$ richtig, wenn die Ursubstanzen rein sind.

Wenn aber im einen oder im anderen Falle die Ursubstanz nicht rein ist, d. h. wenn eine kleine Gewichtsmenge der wirksamen Substanz durch die gleiche Gewichtsmenge einer gegen die Titerlösung indifferenten Substanz ersetzt ist, so wird natürlich weniger Titerlösung verbraucht, C wird kleiner als im Falle reiner Substanzen. Da nun für E der Wert in Rechnung gesetzt wird, der sich auf reine Substanz bezieht, so wird der Wert des Bruches zu groß, weil C zu

Hat man nun den Titer einer Permanganatlösung mit elektrolytischem Eisen festgestellt, so kann man mit Hilfe

---

klein ist, mit anderen Worten, der Titer wird zu hoch bestimmt. Dies ist z. B. der Fall bei der Titerstellung einer Säure, wenn die abgewogene Soda nicht vollständig entwässert war, oder wenn sie zwar vollständig entwässert, jedoch kochsalzhaltig war; der Titer der Säure wird alsdann zu hoch. Nehmen wir als Zahlenbeispiel: $E = 1$ g Soda, $C = 10$ ccm Salzsäure; ist die Soda rein und trocken, so ist $^1/_{10} = 0{,}1$ der Titer der Säure, d. h. 1 ccm Säure entspricht 0,1 g Na_2CO_3.

Enthält die Soda dagegen 0,2 g Wasser oder 0,2 g NaCl, so würde man nur 8 ccm Säure, statt 10, verbrauchen, und man erhält wieder den richtigen Titer $\frac{0{,}8}{8} = 0{,}1$, wenn man die genannte Verunreinigung bestimmt hat. Hat man sich jedoch von dem Wassergehalt oder Kochsalzgehalt nicht überzeugt, und rechnet mit $E = 1$, so rechnet man einen zu hohen Titer heraus: $^1/_8 = 0{,}125$ anstatt 0,1.

Zu niedrig würde man den Titer einer Permanganatlösung bei Einstellung auf Mohrsches Salz $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$, finden, wenn dieses Salz durch Verwitterung weniger Wasser enthielte, als den 6 Molekülen H_2O entspricht; denn alsdann würde in der abgewogenen Menge Salz mehr FeO enthalten sein, als der Formel entspricht. Man würde also mehr Permanganat verbrauchen, der Nenner C des Bruches würde zu groß, der Wert des Bruches zu klein ausfallen.

Das Gegenteil wäre wieder der Fall, wenn (bei richtigem Wassergehalt) ein Teil des Ferrosalzes zu Ferrisalz oxydiert vorhanden wäre; man würde zu wenig Permanganat verbrauchen, der Nenner C würde zu klein, der Titer also zu hoch ausfallen.

Ein besonderer Fall ist der von Treadwell angeführte (S. 306), wo der zur Titerstellung der Permanganatlösung benutzte Blumendraht zwar weniger als 100% der früher als allein wirksam angenommenen Substanz, nämlich Eisen, dafür aber Verunreinigungen enthält, deren Menge noch wirksamer ist, als das ihnen gleiche Gewicht an Eisen, so daß man mehr Permanganat verbraucht, als wenn die ganze abgewogene Menge E aus reinem Eisen bestände. Der Titer muß also, weil C zu groß wird, zu klein ausfallen.

Diese Bemerkungen sind hier gemacht worden, um nochmals die größte Sorgfalt bei der Auswahl der Ursubstanzen anzuempfehlen; denn es braucht ja kaum hervorgehoben zu werden, daß alle Analysenresultate, die mit dem Vorrat einer Titerlösung von zu hohem oder zu niedrigem Titer erhalten werden, zu hoch oder zu niedrig ausfallen; ähnlich wie bei der Gewichtsanalyse z. B. alle Eisenbestim-

dieser Lösung den Wirkungswert von Blumendraht ermitteln, um später den Blumendraht zur Kontrolle der Permanganatlösung oder zur Titerstellung einer neuen Lösung zu benutzen; alsdann dient also der Blumendraht als bequemere Ursubstanz, jedoch unter Zugrundelegung seines richtigen Wirkungswertes, den Treadwell den scheinbaren Eisengehalt des Drahtes nennt.

Man zieht den Draht durch Schmirgelpapier hindurch, um ihn von Rost und Fett zu reinigen, danach durch Filtrierpapier, bis er auf diesem keinen Strich mehr hinterläßt, und wägt ein Stück von 0,15 bis 0,3 g ab. Beim Auflösen des Drahtes in Schwefelsäure muß der Zutritt der Luft vollständig verhindert werden, damit nicht ein Teil des gebildeten Ferrosulfats zu Ferrisulfat oxydiert wird. Dies ist beim Auflösen des Niederschlages von elektrolytischem Eisen in der Platinschale weniger zu befürchten, weil das Eisen eine große Oberfläche bildet und in Berührung mit dem Platin energisch reduzierend wirkt, und weil man die Titration sofort nach beendeter Auflösung vornimmt. Es gibt verschiedene Vorrichtungen, den Zutritt der Luft zu der Eisenlösung zu verhindern.

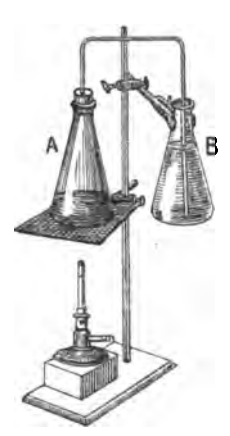


Fig. 30.

1. Man leitet während der ganzen Dauer des Lösungsprozesses gut gewaschenes Kohlendioxyd oder Wasserstoff durch den Kolben.

2. Man stellt den Apparat Fig. 30 zusammen; im Kolben *A* wird der Draht in Schwefelsäure gelöst, Kolben *B* bildet ein Wasserventil. Wenn nach erfolgter Lösung des Eisens die Wasserstoffentwicklung aufhört und der Kolben *A* sich abkühlt, so fließt das Wasser aus *B* nach *A*. Damit aber

---

mungen falsch würden, wenn die zum Auflösen der Substanz benutzte Salzsäure eisenhaltig wäre.

dieses Überfließen nicht zu stürmisch erfolgt und der Kolben *A* nicht ganz gefüllt wird, setzt man dem Wasser in *B* etwas Natriumhydrocarbonat zu. Aus den ersten übertretenden Teilen der Lösung *B* entwickelt sich alsdann in *A* Kohlendioxyd, welches das weitere Übertreten von Lösung eine Zeitlang hindert, bis sich *A* so weit abgekühlt hat, daß neue Mengen Lösung aus *B* übertreten können. Dieses Spiel wiederholt sich, bis *A* die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hat.

Es muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß Natriumhydrocarbonat im Handel vorkommt, welches organische Substanzen enthält, also Permanganat reduziert. Es empfiehlt sich, das Salz auf sein Verhalten gegen Permanganat zu untersuchen, indem man seine Lösung schwach mit Schwefelsäure übersättigt, mit einem Tropfen Permanganat schwach rosa färbt und zwei gleich weite Reagierzylinder zur Hälfte mit der geröteten Lösung füllt; erhitzt man alsdann die Lösung in dem einen Glase zum Kochen und kühlt ab, so zeigt ein Farbenvergleich der beiden Lösungen, ob Entfärbung eingetreten ist, ob also das Hydrocarbonat reduzierende Substanzen enthält. Auch altes destilliertes Wasser wirkt oft reduzierend auf Permanganat.

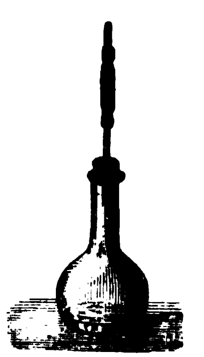


Fig. 31.

3. Will man keine fremden Substanzen in die Eisenlösung bringen, so kann man das Bunsensche Kautschukventil anwenden (Fig. 31). Man biegt ein etwa 40 mm langes Stück eines dickwandigen Gummischlauches über dem Zeigefinger der linken Hand und macht mit einem scharfen Messer einen Längsschnitt von 10 bis 15 mm in die Wand. Man steckt das Schlauchstück auf ein kurzes, durch den Gummistopfen des Kolbens gehendes, unten abgeschrägtes Glasrohr und verschließt die obere Öffnung des Schlauches mit einem Stückchen Glasstab. Wasserstoffgas und Wasserdampf entweichen durch den Schlitz, während beim Ab-

kühlen des Kolbens der äußere Luftdruck den Schlauch zusammenpreßt und so der Eintritt von Luft verhindert wird. Es kann vorkommen, daß der zusammengedrückte Schlauch das Eindringen von Luft nicht vollständig verhindert. Man erreicht einen sicheren Verschluß, wenn man, anstatt den Schlauch oben mit einem Glasstabe zu verschließen, ein oben zugeschmolzenes Stückchen Glasrohr mit seitlicher Öffnung einsetzt, derart, daß die Öffnung hinter dem Schlitz liegt. Das Glasrohr verhindert alsdann, daß der Schlauch zusammengepreßt wird; natürlich darf das Glasrohr nur so dick sein, daß es in den Schlauch paßt, ohne diesen auszudehnen.

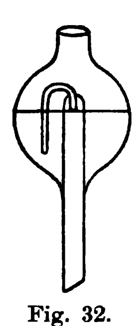


Fig. 32.

4. Da bei einem gut schließenden Kautschukventil beim Abkühlen ein so vollkommenes Vakuum eintritt, daß der Kolben zusammengedrückt werden kann, so hat A. Contat[1]) einen Kolbenaufsatz konstruiert, der diesen Übelstand vermeidet und doch einen vollständigen Verschluß sichert. Es ist dieses der alte Kempfsche, als Gaswaschflasche dienende Kolbenaufsatz, aber so abgeändert, daß das heberförmig gebogene Rohr nicht als Heber wirken kann. H. Göckel[2]) hat dem Apparat eine leichter herstellbare Form gegeben, in der er gute Dienste leistet und u. a. auch von Lunge empfohlen wird. Die Fig. 32 zeigt, daß die Flüssigkeit, wie unter 2., Natriumhydrocarbonatlösung, nur unter der Wirkung des äußeren Luftdrucks, nicht durch Heberwirkung, in den Kolben gelangen kann, wobei sich das unter 2. beschriebene abwechselnde Eintreten von Hydrocarbonat und Austreten von Kohlendioxyd bis zur vollständigen Abkühlung des Kolbens wiederholt. Man kann alsdann den Kolben, wenn nicht sofort titriert werden kann, beliebig lange stehen lassen, ohne eine Oxydation befürchten zu müssen.

---

1) Chem.-Ztg. 22, 298 (1898).
2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 620.

Hat man nun einen der vorhin beschriebenen Apparate zur Herstellung einer ferrifreien Lösung des Blumendrahtes zur Verfügung, so kommt es noch auf die Art und Weise an, in der man das Auflösen selbst vornimmt. G. Lunge[1]) hat die von Treadwell gemachte Beobachtung, wonach der Blumendraht einen scheinbaren Eisengehalt von mehr als 100% im Vergleich zum Elektrolyteisen enthält, vollkommen bestätigt; er hat aber auch gezeigt, daß dieser scheinbare Eisengehalt für denselben Draht höher gefunden wird, wenn man den Draht in einer großen Menge verdünnter Schwefelsäure und bei Wasserbadtemperatur löst, als wenn man weniger Schwefelsäure (von derselben Konzentration) anwendet und die Auflösung in der Siedehitze bewirkt. Wenn man annimmt, daß der Mehrverbrauch an Permanganat durch die oben genannten reduzierend wirkenden Verunreinigungen (Kohlenwasserstoffe usw.) verursacht wird, so kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die niedrigeren Zahlen, die man beim Lösen in wenig Flüssigkeit und beim Sieden erhält, der Wahrheit näher kommen als die anderen; denn diese beiden Versuchsbedingungen streben dahin, die Menge der in der Flüssigkeit gelöst bleibenden reduzierenden Substanzen zu vermindern. Tatsächlich fand Lunge unter diesen Umständen auch besser übereinstimmende Resultate, so daß es sich empfiehlt, die Bestimmung des Wirkungswertes von Blumendraht mittels einer auf elektrolytisches Eisen eingestellten Permanganatlösung, und ebenso die Kontrolle einer alten und die Einstellung einer neuen Permanganatlösung mittels des untersuchten Blumendrahtes nur unter den nachfolgenden Versuchsbedingungen vorzunehmen.

Auflösen des Blumendrahtes. Nehmen wir an, wir benutzen den Contat-Göckelschen Aufsatz. Man bringt in einen runden Kochkolben von etwa 250 ccm Inhalt 50 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure, gibt eine kleine Menge Natriumhydrocarbonat (s. S. 309)

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1904, 265.

hinzu, die hinreicht, um die Luft aus dem Kolben zu verdrängen, und bringt alsdann 0,16 bis 0,17 g Blumendraht (genau gewogen) in die Säure, worauf man den Kolben mit dem Aufsatz verschließt. Um zu verhindern, daß Flüssigkeit an den Stopfen und in das Rohr des Aufsatzes spritzt, kann man den Kolben in schiefer Lage festklemmen. In diesem Falle muß das Rohr des Aufsatzes natürlich etwas gebogen sein, damit das Aufsatzgefäß selbst senkrecht zu stehen kommt. Unbedingt notwendig ist es nicht, den Kolben schräg zu stellen, namentlich nicht, um zu verhindern, daß die an den Gummistopfen spritzenden Flüssigkeitsteilchen organische Substanz in die Lösung bringen; dies ist nicht zu befürchten, wenn der Stopfen vorher sorgfältig gereinigt worden war. Man unterstützt die Auflösung des Eisens durch Erhitzen mit einer kleinen Flamme und erhält die Lösung zum Schluß kurze Zeit in gelindem Sieden. Nach dem Erkalten läßt man die Permanganatlösung zu der Ferrolösung fließen und betrachtet die Titration als beendet, sobald die Rosafärbung eine halbe Minute bestehen bleibt. Hat man E g Draht abgewogen und C ccm Permanganat verbraucht, und weiß man aus der Ureinstellung des Permanganats mit Elektrolyteisen (S. 304), daß 1 ccm G g Eisen entspricht, C ccm also C G g Eisen, so ergibt sich aus der Proportion:

$$E : C\,G = 100 : x, \text{ woraus } x = 100\,\frac{C\,G}{E},\text{ daß}$$

der Blumendraht einen scheinbaren Eisengehalt von $100\,\frac{C\,G}{E}\,\%$ besitzt.

Bei allen künftigen Einwagen von demselben Drahtvorrat muß also dieser scheinbare Eisengehalt zugrunde gelegt werden, wenn Permanganatlösung auf diesen Draht eingestellt werden soll; und zwar muß, aus dem oben angeführten Grunde, die Auflösung von 0,16 bis 0,17 g Draht stets unter denselben Versuchsbedingungen geschehen, d. h. im kleinen Kolben von etwa 250 ccm Inhalt und mit 50 ccm

Wasser und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Siedehitze. Wollte man mit größeren Säuremengen arbeiten, so hätte man einen ganz anderen scheinbaren Eisengehalt zu erwarten, wie z. B. Schudl unter den beschriebenen Verhältnissen 100,2% Eisen fand, während dieselbe Drahtsorte beim Lösen in 500 ccm Wasser und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade 100,5% Eisen ergab.

Über Titerstellung mit aus reinem Eisenoxyd dargestelltem Eisen s. S. 332.

2. Titerstellung des Permanganats mit Ferro-Ammoniumsulfat. Die bequemste Art der Titerstellung wäre ohne Frage diejenige, welche sich auf die Anwendung eines Ferrosalzes als Ursubstanz gründet. Das zunächst liegende Salz wäre der Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7\,H_2O$, der sich jedoch gar nicht als Ursubstanz eignet, weil er, wenn auch von Verunreinigungen frei, schwierig in der richtigen Zusammensetzung zu erhalten ist; die Krystalle schließen häufig Mutterlauge ein und sind der Verwitterung und Oxydation zu leicht unterworfen. Fr. Mohr hatte deshalb das leicht chemisch rein darstellbare Doppelsalz Ferro-Ammoniumsulfat, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O$, als Ursubstanz vorgeschlagen, und dieses Salz wird auch heute noch unter dem Namen Eisendoppelsalz oder Mohrsches Salz zu dem genannten Zweck benutzt. Es hat vor dem Eisenvitriol vor allem die Eigenschaft voraus, nicht der Verwitterung und der Oxydation an der Luft so leicht ausgesetzt zu sein. Was jedoch die Reinheit anlangt, so ist zu beachten, daß eine gute Krystallform keine Gewähr für die Reinheit bietet, weil die isomorphen Sulfate von Kalium, Zink, Magnesium und Mangan, wenn sie in der Mutterlauge enthalten sind, mit krystallisieren, und somit eine Reinigung durch Umkrystallisieren nicht möglich ist. Früher bereitete sich der Chemiker das Doppelsalz selbst aus den reinen Komponenten, wozu er heute keine Zeit mehr hat; man bezieht es in reinstem Zustande von den Händlern. Daß man aber, namentlich wenn es sich um Urtitersubstanzen handelt,

sich nicht auf die garantierte Reinheit der Produkte verlassen darf, ist wiederholt betont worden. Will man die Lösung des Salzes auf Ferriverbindung prüfen, so muß man, außer Salzsäure, eine große Menge von Rhodankalium hinzufügen, weil, wie J. Volhard [1]) gezeigt hat, mehrere Kubikzentimeter Rhodankalium oft eine Rötung zeigen, wo man mit einem Tropfen des Reagens keine oder nur eine unbedeutende Reaktion wahrnimmt. Nun ist aber anderseits eine zu große Ängstlichkeit auch nicht am Platze; denn die Reaktion ist so empfindlich, daß das Auftreten einer schwachen Rötung kein Grund ist, ein Produkt zu verwerfen. Nach N. Schoorl [2]) zeigen 5 ccm einer Ferrilösung, die 0,002 g Fe im Liter enthält, mit 3 Tropfen Reagens noch eine hellrote Färbung; nach H. Klut [3]) kann man im Reagensglase noch eine Rosafärbung beobachten, wenn der Gehalt im Liter 0,0001 g Fe beträgt. In bezug auf den Krystallwassergehalt ist das Salz sehr beständig; es kommt in Form von Krystallmehl und in Form größerer Krystalle im Handel vor. Volhard (a. a. O.) zieht die größeren durchsichtigen Krystalle vor; er fand, daß das Krystallpulver einen zu hohen Titer der Permanganatlösung gab, und daß es beim Aufbewahren an Reduktionsvermögen abnahm. Als Erklärung hierfür kann man annehmen, daß das Salz bei der ersten Titration einen Teil des Eisens als Ferrisalz enthielt, demnach zu wenig Permanganat verbrauchte, wodurch in der Beziehung 1 ccm Permanganat $= \frac{E}{C}$ (S. 305) C zu klein, also der Titer zu hoch gefunden wurde. Die später beobachtete Abnahme des Reduktionsvermögens läßt auf zunehmende Oxydation schließen; man würde also den Titer des Permanganats immer höher finden, wenn nicht gleichzeitig eine Abnahme des Oxydationsvermögens der Permanganatlösung stattfände. Halten diese beiden Ver-

1) Ann. der Chemie u. Pharmazie **198**, 327 (1879).
2) Chem. Zentralbl. 1907, I, 757.
3) Zeitschrift „Gesundheit“ 1907, Nr. 19.



änderungen zufällig gleichen Schritt, so können sie leicht übersehen werden. Auch A. Ledebur bestätigt in seinem Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien die zunehmende Oxydation des Mohrschen Salzes. Anderseits wurde die Unveränderlichkeit des festen Salzes von E. Schöne[1]), und die Haltbarkeit der Lösung, wenn sie unter Kohlendioxydatmosphäre bereitet und aufbewahrt wird, von B. Pawolleck[2]) gerühmt, so daß Behauptung gegen Behauptung steht.

Aus all diesem ergibt sich, daß das Mohrsche Salz nicht als sichere Ursubstanz gelten kann. Will man es als solche benutzen, so empfiehlt es sich, den Wirkungswert einer Durchschnittsprobe von einem größeren Vorrat durch Vergleich mit elektrolytischem Eisen zu ermitteln, ähnlich wie dies für den Blumendraht beschrieben wurde, und den Vorrat in kleine Proben von ca. 1 g zu teilen, die in gut verschlossenen Glasröhren abgewogen und aufbewahrt werden.

Man erhitzt das zum Lösen des Salzes bestimmte, stark mit Schwefelsäure versetzte Wasser einige Zeit zum Kochen um es von aufgelöster Luft zu befreien, läßt abkühlen und löst die abgewogene Menge Salz, am besten bei gewöhnlicher Temperatur darin auf, weil Wärme die Oxydation immer begünstigt. Alsdann läßt man die Permanganatlösung bis zur bleibenden Rötung zufließen. Das Molekulargewicht des $FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ ist 392,21, worin 55,85 Teile Eisen sind. In einer Einwage E sind demnach $\frac{55,85}{392,21}$ E g oder 0,1424 g Fe als Ferrosulfat. Der Faktor ist annähernd gleich $^1/_7$ (= 0,1428), so daß man für gewöhnliche Analysen oft annimmt, das Mohrsche Salz enthält $^1/_7$ seines Gewichtes Eisen.

3. **Titerstellung des Permanganats mit Oxalsäure oder Oxalaten.** Die Oxalsäure hat als Ursubstanz

1) Zeitschr. f. anal. Chemie 18, 137, (1879).

2) Berichte d. deutschen chem. Ges. 16, 3008 (1883).

sowohl für die Alkalimetrie (vgl. S. 118) wie für die Oxydimetrie das Schicksal aller Ursubstanzen gehabt, von dem einen empfohlen, von anderen verworfen zu werden. W. Hempel[1]) empfahl die gewöhnliche Oxalsäure für die Einstellung der Lösung des Kaliumpermanganats, kurz nachdem F. Mohr sie als Grundlage der Alkalimetrie vorgeschlagen hatte. Die Anwendung beruht auf folgender Reaktion:

$$2\,KMnO_4 + 5\,C_2H_2O_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 10\,CO_2.$$

Die Oxalsäure wird also dabei vollständig zu Wasser und Kohlendioxyd oxydiert, wobei 1 Molekül $C_2H_2O_4$ 1 Atom O verbraucht:

$$C_2H_2O_4 + O = 2\,CO_2 + H_2O,$$

so daß die von 2 $KMnO_4$ abgegebenen 5 O 5 Moleküle Oxalsäure zu oxydieren vermögen.

Fügt man Permanganat zu Oxalsäurelösung, so bleibt die Flüssigkeit längere Zeit rot gefärbt; allmählich schlägt die Farbe um in braun, auf vermehrten Zusatz von Permanganat wird die Flüssigkeit immer dunkler, sie erwärmt sich, entwickelt Kohlendioxyd, und es scheidet sich ein dicker braunschwarzer Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Schwefelsäure nicht löst, also jedenfalls hauptsächlich aus Mangansuperoxyd besteht.

Fügt man von vornherein Schwefelsäure zur Oxalsäurelösung und darauf Permanganat, so läßt der Farbenumschlag ebenfalls längere Zeit auf sich warten, aber er tritt dann ohne Trübung der Flüssigkeit ein; die Lösung färbt sich braun, dann hellgelb und wird zuletzt farblos. Dieser Farbenübergang tritt bei jedem neuen Zusatz von Permanganat auf, bis sich die Lösung endlich bleibend rot färbt. Die Reaktionen erfolgen bei schwachem Erwärmen schneller.

Die Reaktion in Gegenwart von Schwefelsäure ist nun

1) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1853, 627.



diejenige, auf der die Titration beruht. Die Schwefelsäure dient dazu, die Reaktion zu beschleunigen und die Abscheidung von Manganooxalat zu verhindern. Die Abscheidung dieses Salzes in Form eines schweren weißlichen Niederschlages beobachtet man, wenn man Permanganat auf Oxalsäure ohne Zusatz von Schwefelsäure, wie vorhin beschrieben, aber in der Wärme einwirken läßt; und da aus Manganosalz und Permanganat in zu wenig saurer Lösung sich Mangansuperoxyd abscheidet, das auf Zusatz von Schwefelsäure sich nicht wieder löst, so folgt hieraus die Regel, die Oxalsäure vor der Titration stark mit Schwefelsäure anzusäuern, damit die Bildung von Mangansuperoxyd gänzlich verhindert wird.

Man fand bald, daß die Oxalsäure nicht immer die theoretische Zusammensetzung hat, weil der Krystallwassergehalt (2 Moleküle) beim Aufbewahren abnimmt. Erdmann empfahl daher die durch Verwitterung auf einen Gehalt von 1 Mol. Wasser gebrachte Oxalsäure, und W. Hampe[1]) schlug die durch Sublimation erhaltene gänzlich wasserfreie Säure vor. Kraut[2]) gab dem Kaliumtetroxalat ($KH_3C_4O_8 + 2\,H_2O$) den Vorzug, und viele andere Analytiker bestätigten die guten Eigenschaften dieses Salzes, namentlich seine Luftbeständigkeit. Und doch kommt man bei Anwendung dieser Ursubstanzen zu genauen Arbeiten nicht an der Notwendigkeit vorbei, die Ursubstanz selbst erst gegen reines Eisen oder auf einem anderen Wege zu prüfen.

G. Lunge[3]) hat die verschiedenen Methoden der Titerstellung des Permanganats mittels Elektrolyteisen, Blumendraht, Oxalsäure und Oxalate geprüft. Aus seinen Arbeiten schließt Lunge, daß das Natriumoxalat nach Sörensen (s. S. 114) wegen seiner Reinheit und Wasserfreiheit die in der Anwendung bequemste Ursubstanz für die Titerstellung des Permanganats ist.

1) Chem.-Ztg. 7, 73, 106 (1883).

2) Chem. Central-Blatt 1856. 316.

3) Zeitschr. f. angew. Chemie 1904, 265.

Die Reaktion des Permanganats auf Natriumoxalat in Gegenwart von Schwefelsäure ist dieselbe wie die auf freie Oxalsäure, und da es sich in der Regel um die Bestimmung des Eisentiters der Permanganatlösung handelt, so sind hier die Gleichungen für die Oxydation des Oxalats und des Ferrosalzes zusammengestellt:

$$2\,KMnO_4 + \underset{5\,.\,134}{5\,Na_2C_2O_4} + 8\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,Na_2SO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

$$2\,KMnO_4 + \underset{10\,.\,55{,}85\,Fe}{10\,FeSO_4} + 8\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O.$$

Aus den beiden Gleichungen ergibt sich: 5 . 134 g $Na_2C_2O_4$ entsprechen 10 . 55,85 g Fe. Wurden also E g Natriumoxalat (z. B. 0,6 g) abgewogen, so hat man die Proportion:

$$\underset{5\,.\,134}{g\,Na_2C_2O_4} : \underset{10\,.\,55{,}85}{g\,Fe} = E : x, \text{ woraus } x = \frac{10\,.\,55{,}85}{5\,.\,134}\,E\,g\,Fe.$$

Wurden zur Titration des Natriumoxalats C ccm Permanganat verbraucht, so entspricht 1 ccm $\frac{2\,.\,55{,}85}{134}\frac{E}{C}$ g Eisen.

Zur Ausführung der Titerstellung löst man die abgewogene Menge Natriumoxalat in etwa 250 ccm Wasser, versetzt mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure und titriert die auf ca. 70° erwärmte Lösung mit der Permanganatlösung bis auf schwach rosa. Es sei an das oben Gesagte erinnert, daß nämlich die rote Färbung beim Hinzufügen der ersten Mengen Permanganat einige Zeit bestehen bleibt; ist aber einmal Entfärbung eingetreten, so verschwindet die Farbe des Permanganats immer schneller. Die Operation verläuft richtig, wenn die rote Färbung verblaßt und, ohne durch braune Töne durchzugehen, in farblos übergeht. Das Auftreten einer braunen Färbung wäre ein Zeichen dafür, daß die Lösung zu konzentriert oder zu wenig sauer

ist. Tritt aber gar eine braune Trübung auf, so ist der Versuch verloren (s. oben); die Lösung könnte nur durch Zusatz einer neuen gewogenen Menge Natriumoxalat wieder geklärt werden, was aber dieselbe Mühe kostet wie ein ganz neuer Versuch.

4. Die jodometrische Titerstellung des Permanganats nach Volhard s. unter Jodometrie.

Daß das Volum einer Permanganatlösung wegen der Undurchsichtigkeit der Flüssigkeit in einer Bürette nicht mit den gewöhnlich benutzten Hilfsmitteln abgelesen werden kann, wurde S. 76 erörtert. Analytiker, die täglich mit der Lösung arbeiten, erlangen leicht die Fertigkeit, am Rande der Flüssigkeit abzulesen (s. S. 76), d. h. das Auge in die Ebene zu bringen, in der die Flüssigkeit die Glaswand berührt; ein hinter die Bürette gehaltenes Stück weißes Papier erleichtert das Ablesen. Allein gegen die Anwendung eines Schwimmers ist bei dieser Lösung nichts einzuwenden. Der H. Reysche Doppelkugelschwimmer[1]) erfüllt seinen Zweck sehr gut, weil er die ringförmige Marke an einer besonderen Kugel trägt, die sich oberhalb der Flüssigkeit befindet (Fig. 32) (vgl. S. 93). Der B. Diethelmsche Schwimmer (Fig. 33)[2]) unterscheidet sich vom Reyschen durch den am unteren Teil des Stieles angebrachten Wulst; er erhält hierdurch die Eigenschaft, beim Nachfüllen der Bürette nicht an der Glaswand kleben zu bleiben. Als Gefäß zum Nachfüllen benutzt man zweckmäßig eine große Spritzflasche mit weiter Ausflußöffnung und ver-

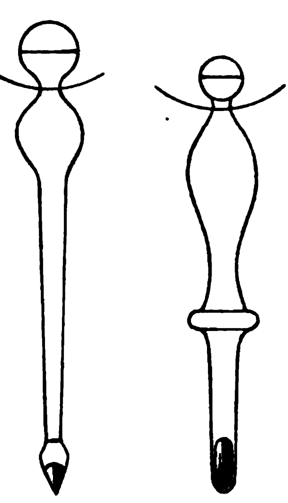


Fig. 32. Fig. 33.

1) Berichte d. deutschen chem. Ges. **24**, 2098 (1891).

2) Chem.-Ztg. **26**, 607 (1902).

bindet, nach dem Benutzen, Ausflußrohr und Blaserohr durch einen Gummischlauch, um Verdunstung zu verhüten. Es werden wohl kaum noch andere Büretten als solche mit Glashahn benutzt; auf keinen Fall sind Quetschhahnbüretten geeignet, weil die Permanganatlösung durch längere Berührung mit Kautschuk zersetzt wird.

Bestimmung des Eisens mit Permanganat.

Die Titration einer eisenhaltigen Lösung mit Permanganat erstreckt sich, wie S. 288 gezeigt, nur auf das als Ferrosalz vorhandene Eisen. Handelt es sich um die Bestimmung des Gesamteisengehaltes in einer festen Substanz oder in einer Lösung, so muß die zu titrierende Lösung das gesamte Eisen als Ferrosalz enthalten, und ein etwa als Ferrisalz vorhandener Anteil zu Ferrosalz reduziert werden. Eine reine Ferrosalzlösung erhält man nur in zwei Fällen, 1. wenn man metallisches Eisen unter Abschluß der Luft in Salzsäure oder Schwefelsäure auflöst, und 2. wenn man ein reines Ferrosalz, z. B. Eisenvitriol oder Mohrsches Salz ebenfalls mit der zur Verhinderung einer Oxydation nötigen Vorsicht löst, wie dies S. 315 beschrieben wurde. Die Auflösung des metallischen Eisens und die Titration wird genau in derselben Weise ausgeführt wie die Auflösung des Blumendrahts und die Titerstellung (s. S. 311). Werden E g Eisen eingewogen und C ccm einer Permanganatlösung vom Titer T (1 ccm = T g Fe) verbraucht, so ist der Prozentgehalt an reinem Eisen $x = 100 \frac{TC}{E}$, nach der Proportion:

$$E : CT = 100 : x.$$

Metallisches Eisen ist von jeher in der beschriebenen Weise titriert worden. Aus den Arbeiten Schudl-Treadwells und Lunges (s. S. 306, 311) geht indes hervor, daß die Methode mit Fehlerquellen behaftet ist; denn was von dem als reinstes Handelseisen zu betrachtenden Blumendraht gilt, daß nämlich die geringen Mengen Verunreinigungen

reduzierend auf das Permanganat einwirken, das muß in verstärktem Maße von den viel unreineren anderen Eisensorten gelten. Ist der Titer nach irgend einer Methode richtig eingestellt, d. h. entspricht 1 ccm Permanganat T g chemisch reinem Eisen, so kann es vorkommen, daß bei der Titration einer beliebigen Eisensorte mehr Eisen gefunden wird, als wirklich vorhanden ist; dann nämlich, wenn die reduzierend wirkenden Substanzen, die sich bei der Auflösung bilden, ganz oder zum Teil in der Eisenlösung verbleiben. Dies wird aber der Fall sein, wenn die Ferrolösung in der Weise bereitet wird, wie es bei der Titerstellung mittels Blumendraht beschrieben wurde. Um den Fehler auszuschalten, müßte man verfahren wie bei der Bestimmung des Mangangehaltes im Eisen (s. diese), d. h. man müßte die Ferrolösung durch Behandeln mit Oxydationsmitteln in Ferrilösung umwandeln, wobei die genannten reduzierend wirkenden Substanzen ebenfalls oxydiert, also unschädlich gemacht werden, und müßte alsdann die Ferrilösung in der weiter unten beschriebenen Weise wieder zu Ferrolösung reduzieren. Diese Frage hat auch in neuester Zeit die nötige Beachtung seitens der Eisenhüttenlaboratorien gefunden, s. hierüber S. 330.

Löst man ein Ferrosalz z. B. Eisenvitriol oder Mohrsches Salz in der S. 315 beschriebenen Weise und titriert, so gibt die Formel $x = 100 \frac{TC}{E}$ den Prozentgehalt an Eisen an, der als Ferrosalz in dem Salze enthalten ist. Der Gesamteisengehalt ist aber höher, wenn ein Teil des Eisens in Form von Ferrisalz im Salze enthalten ist. Zur Ermittelung des Gesamteisengehaltes muß daher das Ferrisalz vorher zu Ferrosalz reduziert werden. Diese Reduktion kann auf verschiedene Art bewerkstelligt werden. Früher wurde hierzu allgemein metallisches Zink benutzt, das auf Ferrisalz einwirkt nach dem Schema:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Zn = 2\,FeSO_4 + ZnSO_4; \text{ oder}$$
$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Zn = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + Zn^{\cdot\cdot}.$$

Selbstredend muß das Zink chemisch rein oder wenigstens von Eisen und anderen reduzierend wirkenden Beimengungen frei sein. In der Regel hinterlassen aber auch die reinsten Zinksorten beim Auflösen in Schwefelsäure geringe Mengen eines flockigen, schwarzen Rückstandes, der Permanganat verbraucht. Es ist daher unerläßlich, eine größere gewogene Menge Zink in Schwefelsäure zu lösen, den Verbrauch an Permanganat festzustellen und bei der Eisentitration als Korrektion in Rechnung zu ziehen. Nach Crobaugh [1]) läßt sich diese Bestimmung schneller in der Weise ausführen, daß man den Permanganatverbrauch von 0,2 g Klaviersaitendraht unter den beschriebenen Vorsichtsmaßregeln ermittelt, alsdann 5 g Zink zusammen mit 0,2 g Draht in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) löst und nach dem Verdünnen der Lösung mit ausgekochtem Wasser den Gesamtverbrauch an Permanganat feststellt. Durch Differenz erhält man die für 5 g Zink anzubringende Korrektur. Selbstredend muß dann bei der Reduktion die hinzugefügte gewogene Menge Zink vollständig aufgelöst werden.

Chemisch reines Zink hat ferner den Nachteil, sich nur langsam in Schwefelsäure zu lösen. Dem läßt sich abhelfen durch Anwendung von amalgamiertem Zink, wobei sich kein Wasserstoff entwickelt, was aber auch für die Reduktion nicht nötig ist, denn der als Gas entwickelte Wasserstoff wirkt überhaupt nicht als Reduktionsmittel. Der Vorteil, eine Sauerstoff abhaltende Atmosphäre über der Flüssigkeit zu haben, geht allerdings dabei verloren. Noch schneller verläuft die Reduktion, wenn man das amalgamierte Zink mit metallischem Platin in Berührung bringt, wobei sich etwas Wasserstoff am Platin entwickelt, oder wenn man zu der Ferrilösung in einer bedeckten Platinschale gewöhnliches Zink bringt. In beiden Fällen wird die Reduktion durch die galvanische Wirkung der Kette Zink-Schwefelsäure-Platin unterstützt.

---

1) Journ. of analytical and applied Chemistry 6, 366 (1892).



Viel schneller und bequemer läßt sich die Reduktion von Ferrilösung nach dem Vorschlage von F. Keßler[1]) durch Stannochlorid bewirken. Der als notwendig hinzugefügte Überschuß von Stannochlorid, welcher Permanganat reduzieren würde, wird durch Mercurichlorid in Stannichlorid übergeführt. Die Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen, und zwar augenblicklich:

$$2\,FeCl_3 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4, \text{ oder}$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + 2\,SnCl_2 = 2\,FeSO_4 + SnCl_4 + Sn(SO_4)_2;$$
$$2\,Fe^{\cdots} + Sn^{\cdot\cdot} = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot},$$
$$SnCl_2 + 2\,HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2,$$
$$Sn^{\cdot\cdot} + 2\,Hg^{\cdot\cdot} = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,Hg^{\cdot}.$$

Beiläufig sei bemerkt, daß Keßler bei Anwendung dieser Methode die Titration nicht mit Permanganat, sondern mit Kaliumdichromat ausführte. Erst nachdem C. Reinhardt[2]) die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung mit Permanganat durch Benutzung des Keßler-Zimmermannschen Zusatzes von Mangansulfat zur allgemeinen Anwendung gebracht hatte, wurde auch die Bequemlichkeit der ebenfalls von Reinhardt empfohlenen Reduktion mittels Stannochlorid anerkannt, und das Verfahren wird seitdem wohl in allen Eisenhüttenlaboratorien benutzt.

Zur Herstellung der Stannochloridlösung löst man 120 g granuliertes Zinn in 500 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) auf dem Wasserbade. Die auf ein Liter verdünnte, danach durch Asbest filtrierte Lösung bringt man in eine 4 l fassende Flasche, worin sich schon eine Mischung von 1 l Salzsäure (spez. Gew. 1,124) und 2 l Wasser befindet. Daß Zinn, Salzsäure und Asbest eisenfrei sein müssen, versteht sich von selbst. Man verwende keine Lösung, von der man nicht eine Probe nach der Oxydation mit reinem Kaliumchlorat und Verjagen des Chlors, mit Rhodankalium geprüft hat. Durch den Stopfen der Flasche geht ein Heber-

1) Poggend. Ann. **95** 223 (1855); Zeitschr. f. analyt. Chemie **11**, 249 (1872).

2) Chem.-Ztg. **13**, 323 (1889).

rohr mit Glashahn zum Entnehmen der Lösung. Reinhardt beschreibt in der angeführten Veröffentlichung ein Quecksilberventil als Ersatz des Glashahns, der auf die Dauer gegen die stark saure Lösung nicht dicht bleibt. Obschon die Stannochloridlösung keinen bestimmten Gehalt zu haben braucht und ein Stannichloridgehalt nicht schadet, sucht man ihre Reduktionswirkung, die bei Zutritt der Luft schnell abnehmen würde, doch möglichst zu erhalten. Das früher vielfach angewandte Mittel, leicht oxydierbare Lösungen, wie Stannochlorid, Lösungen von Mohrschem Salz u. a., durch eine Schicht von Benzol oder Petroleum vor dem Zutritt der Luft zu schützen, hat sich selbst bei Schichten von 15 bis 20 mm Dicke als wertlos erwiesen[1]). Viel besser bewährt sich die Verbindung des Luftraumes der Flasche mit einem Kippschen oder ähnlich wirkenden Kohlendioxydentwickler, oder einfach die beständige Verbindung mit der Leuchtgasleitung.

Die Reduktion einer schwefelsauren oder salzsauren Ferrisalzlösung wird in folgender Weise ausgeführt. Zu der nahe zum Sieden erhitzten, etwa 20 ccm betragenden Lösung setzt man tropfenweise Stannochlorid, bis die gelbe Farbe der Ferrilösung verschwunden ist. Wenn die Lösung nur noch ganz schwach gelb ist[2]), läßt man das Reagens eine Zeitlang einwirken und wartet ab, ob Entfärbung eintritt, weil, wie sogleich gezeigt wird, die durch einen großen Überschuß von Stannochlorid gebildete große Menge Mercurochlorid schädlich wirkt. Ist die Lösung vollständig entfärbt, so ist die Reduktion beendet, und es ist nicht nötig, sich durch Prüfung eines Tropfens mit Rhodankalium davon zu überzeugen; denn bei dieser Probe erhält man in der Regel eine ganz schwache Ferrireaktion, die aber

1) B. Pawolleck, Berichte d. deutschen chem. Ges. 16, 3008 (1883); F. H. Morgan Chem.-Ztg. 12, 174 (1888).

2) Die Lösung ist in der Regel salzsauer von der Bereitung her; ist sie nur schwefelsauer so fügt man Salzsäure hinzu, damit in der stärker gelb gefärbten Ferrichloridlösung der Farbenübergang deutlicher beobachtet werden kann.



nicht in betracht kommt (vgl. S. 314). Wollte man Stannochlorid bis zum Ausbleiben dieser Reaktion zusetzen, so würde man die zulässige Menge dieses Reagens weit überschreiten. Man fügt jetzt, zur Oxydation des Überschusses von Stannochlorid, etwa 60 ccm Mercurichloridlösung (1 : 20) zu der vorher abgekühlten Lösung hinzu, wodurch alles noch vorhandene Stannochlorid zu Stannichlorid oxydiert und weißes Mercurochlorid gefällt wird (Gleichung S. 323). Wenn dieser Niederschlag nur unbedeutend ist, am besten von der bekannten seidenartigen Beschaffenheit, so war der Überschuß an Stannochlorid nicht zu groß; fällt dagegen ein dicker weißer Niederschlag aus, so war zu viel Stannochlorid zugesetzt worden. Im letzteren Falle wird zuweilen ein Teil des Mercurochlorids zu Quecksilber reduziert, was sich an der grauen oder schwarzen Farbe der Fällung zeigt:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2\,Hg + SnCl_4,$$
$$2\,Hg^{\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = 2\,Hg + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

Die Reduktion des Mercurochlorids zu Quecksilber wird bekanntlich auch durch die Wärme begünstigt, weshalb es am besten ist, die reduzierte Lösung, wie oben anempfohlen, vor dem Zusatz des Mercurichlorids abzukühlen. Entsteht daher ein zu starker Niederschlag, so muß die Probe verworfen werden, und zwar aus folgenden Gründen.

Die Lösung enthält nach dem Zusatz des Mercurichlorids: Ferrochlorid, Stannichlorid, Mercurichlorid und einen Niederschlag von Mercurochlorid; dieser stört die Erkennung der Endreaktion bei der Titration mit Permanganat nicht und wird daher nicht abfiltriert. Die Filtration ist nicht allein unbequem, sondern würde auch Anlaß zur Oxydation des Ferrosalzes geben. Während nun Stanni- und Mercurichlorid ohne Einwirkung auf Permanganat sind, wirkt, wie C. Meineke[1]) gefunden hat, das bei der Titration sich bildende Ferrichlorid wenn auch schwach, so doch immerhin merklich auf Mercurochlorid ein, also unter Rückbildung

1) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 4, 433 (1898).

von Ferrosalz, und zwar um so mehr, je mehr Mercurochlorid vorhanden ist:

$$Hg_2Cl_2 + 2\,FeCl_3 = 2\,HgCl_2 + 2\,FeCl_2.$$
$$Hg^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot} = Hg^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}.$$

Nach A. Ledebur ist auch das Permanganat nicht ohne Einwirkung auf das massenhaft ausgeschiedene Mercurochlorid. Auch Quecksilber, besonders im fein verteilten Zustande reduziert Permanganat, ein Grund mehr, keinen zu großen Überschuß von Stannochlorid hinzuzufügen.

Die reduzierte Lösung verdünnt man mit 500 oder 1000 ccm Wasser, am besten in einer Porzellanschale, fügt 60 ccm einer Mangansulfatlösung hinzu, deren Bereitung weiter unten beschrieben wird, und titriert mit Permanganat bis zur Rosafärbung. Die Berechnung s. S. 320.

Der Zusatz der Mangansulfatlösung ist, nach S. 291 ff. erforderlich, wenn in salzsaurer Lösung titriert wird; er ist aber allgemein nötig, wenn die Reduktion des Ferrisalzes durch Stannochlorid bewirkt wird, weil dadurch große Mengen Chlorid in die Lösung kommen. C. Reinhardt gibt der Mangansulfatlösung folgende Zusammensetzung. 200 g krystallisiertes Mangansulfat werden in 1 l Wasser gelöst und die Lösung nach Zusatz einiger Kubikzentimeter verdünnter Schwefelsäure filtriert. Die Lösung wird mit einer abgekühlten Mischung von 1000 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,3) 600 ccm Wasser und 400 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt und in einer mit Heber versehenen Flasche aufbewahrt.

Der von Reinhardt empfohlene Zusatz von Phosphorsäure hat den Zweck, den gelben Farbenton, den die Lösung beim Titrieren infolge der Bildung von Ferrichlorid, annimmt, wegzunehmen und dadurch eine deutlichere Endreaktion zu erzielen[1]).

Bei dieser Gelegenheit sei an folgende, die Färbung der Ferrilösungen betreffende Tatsachen erinnert. Wässerige

1) Es empfiehlt sich, die Phosphorsäure auf Permanganatverbrauch zu prüfen.

Ferrilösungen sind bekanntlich, je nach der Konzentration, tiefer oder heller gelbbraun gefärbt. Versetzt man eine nicht zu konzentrierte Lösung von Ferrichlorid mit Salzsäure, so wird sie rein gelb gefärbt, mit Salpetersäure oder Schwefelsäure blaßgelb, mit Phosphorsäure farblos. Die drei letzten Mischungen nehmen auf Zusatz von Salzsäure wieder die reine stark gelbe Färbung an. Ferrichloridlösung läßt sich mit Alkohol mischen, und die Mischung behält die gelbbraune Färbung. Schüttelt man Ferrichloridlösung nach Zusatz von Salzsäure mit Äther, so geht die Färbung mit dem Ferrichlorid auch in den Äther über (Rothes Methode). Die wässerige Lösung des Ferrichlorids reagiert stark sauer, weil Ferrihydroxyd als schwache Base Salze bildet, die in Lösung zum Teil hydrolytisch gespalten sind. Die gelbbraune Färbung wird beim Erhitzen intensiver, weil die Wärme die hydrolytische Spaltung vermehrt.

Aus den vorstehenden Tatsachen lassen sich folgende Schlüsse auf die Natur der Ferrichloridlösung ziehen. Die braune Färbung der wässerigen Ferrichloridlösung rührt von dem durch Hydrolyse entstandenen kolloidal gelösten Ferrihydroxyd her, sie ist nicht die Farbe des Ferriions. Die gelbe Farbe der salzsauren Lösung ist aber auch nicht die Farbe des Ferriions, denn sie geht in Alkohol und in Äther über. Da aber Ionen nicht in andere Flüssigkeiten übergehen, so ist die gelbe Farbe diejenige des nicht dissoziierten Ferrichlorids, also der Molekel.

Die durch Salpetersäure und Schwefelsäure bewirkte Schwächung der Farbe beruht darauf, daß durch die freie Säure die hydrolytische Spaltung des Ferrichlorids zurückgedrängt wird; es verbindet sich dabei ein Teil des kolloidal gelösten Ferrihydroxyds mit der Säure zum Salz, das zum Teil elektrolytisch in Ferriion und Säureion dissoziiert ist. Infolge der hierdurch vermehrten Menge Ferrionen, die fast farblos sind, erscheint die Lösung schwächer gefärbt. Säuert man dagegen mit Salzsäure an, so wird die gelbe Farbe stärker, weil durch den vermehrten Zusatz von Chlorionen die elektrolytische Dissoziation zurück-

gedrängt, die Menge des nicht dissoziierten Ferrichlorids also vermehrt wird.

Die gänzliche Entfärbung der Ferrilösung durch Zusatz von Phosphorsäure kann nicht auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden, die oben für die starke Farbenschwächung durch Salpetersäure oder Schwefelsäure angenommen wurde, nämlich auf eine Vermehrung der schwach gefärbten Ferriionen. Hiergegen spricht die Tatsache, daß eine mit Phosphorsäure versetzte Ferrichloridlösung eine für die vorhandene Eisenmenge verhältnismäßig schwache Reaktion mit Rhodankalium gibt; es sind also wenig Ferriionen vorhanden, wahrscheinlich infolge Bildung von schwach dissoziiertem Ferriphosphat oder von komplexem Ferriion. Versetzt man die Lösung mit Salzsäure, so entsteht sofort die tief dunkelrote Farbe des Ferrirhodanids.

Die im vorhergehenden beschriebene Methode der Eisenbestimmung bestehend in großen Umrissen in folgenden Operationen: Herstellung einer salzsauren Eisenlösung, die entweder alles Eisen als Ferrichlorid oder einen beliebigen Teil auch als Ferrichlorid enthält, Reduktion des Ferrieisens durch Stannochlorid in geringem Überschuß, Oxydation dieses Überschusses durch Mercurichlorid in großem Überschuß und Titration der so erhaltenen, mit Phosphorsäure enthaltender Mangansulfatlösung versetzten Ferrochloridlösung mit Permanganat — diese Methode hat sich unter der Bezeichnung „Reinhardtsche Eisenbestimmung", man kann wohl sagen, in allen Eisenhüttenlaboratorien des In- und Auslandes eingebürgert. Ihr Hauptwert liegt in der Möglichkeit, salzsaure Eisenlösungen, womit die Praxis es ausschließlich zu tun hat, mit Permanganat titrieren zu können. H. Kinder[1]) macht indes darauf aufmerksam, daß die Methode als eine durchaus empirische anzusehen ist, die unter Umständen zu fehlerhaften Resultaten führen kann, dann nämlich, wenn die Titerstellung des Permanganats und die eigentliche Titration unter sehr verschiedenen

1) Chem.-Ztg. 31, 69 (1907).



Versuchsbedingungen vorgenommen werden. Kinder zeigt dies, indem er den Titer einer beliebigen Permanganatlösung einmal nach einer unanfechtbaren Methode feststellt und danach die durch das Permanganat oxydierte Lösung nach Reinhardt reduziert und nun wieder den Titer ermittelt. Als zuverlässige Ursubstanz hat auch der VI. internationale Kongreß für angewandte Chemie in Rom 1906 das Natriumoxalat nach Sörensen (S. 317) erklärt, und Kinder hat ebenfalls gut übereinstimmende Titerzahlen mit Natriumoxalat einerseits und reinstem Elektrolyteisen in schwefelsaurer Lösung anderseits erhalten. Der genannte Autor verfuhr in folgender Weise: eine gewisse Menge Elektrolyteisen wurde in Schwefelsäure gelöst und der Verbrauch an Kaliumpermanganat ermittelt; alsdann wurde diese jetzt Ferrisulfat enthaltende Lösung konzentriert, mit Salzsäure versetzt, mit Stannochlorid reduziert (S. 329) und auf Zusatz der Reinhardtschen Manganlösung wieder mit derselben Permanganatlösung titriert. Da dieselbe Menge Eisen wie bei der ersten Titration als Ferrosalz in der Lösung enthalten war, so hätte der Permanganatverbrauch bei der zweiten Titration derselbe sein müssen wie bei der ersten; er war aber größer, wie ein Vergleich der 2. und 4. Kolonne in nachstehender Tabelle zeigt:

Einwage. Elektrolyteisen g	Titration in schwefelsaurer Lösung		Titration in salzsaurer Lösung nach Reinhardt		Differenz der verbrauchten ccm $KMnO_4$ (2) — (5).
	verbraucht ccm $KMnO_4$	1 ccm $KMnO_4$ = g Fe	verbraucht ccm $KMnO_4$	1 ccm $KMnO_4$ = g Fe	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
0,0996	9,57	0,010408	9,80	0,010163	0,23
0,1274	12,25	0,010400	12,50	0,010192	0,25
0,2434	23,42	0,010393	23,65	0,010292	0,23
0,3047	29,32	0,010392	29,50	0,010329	0,18
0,3316	31,87	0,010405	32,10	0,010330	0,23
0,3734	35,92	0,010395	36,20	0,010315	0,28

Demnach wird der Titer, nach Reinhardts Methode bestimmt, kleiner, wie ein Vergleich der 3. und 5. Kolonne zeigt (vgl. S. 306). Die letzte Kolonne zeigt, daß bei ver-

schieden großen Einwagen (1. Kolonne) die Differenzen zwischen den verbrauchten Volumen Permanganat annähernd gleich bleiben. Aus dem Mehrverbrauch an Permanganat bei Reinhardts Methode und der Gleichheit dieses Mehrverbrauches bei ungleichen Einwagen muß man also auf Nebenreaktionen zwischen Salzsäure und Permanganat schließen, die aber unabhängig von der Eisenmenge sind. Die Unterschiede zwischen den nach den beiden Methoden erhaltenen Titerzahlen werden daher mit zunehmender Einwage geringer. Kinder hat außerdem bestätigt, daß die beim Auflösen von gewöhnlichem Eisen entstehenden, auf Permanganat reduzierend wirkenden Substanzen (Kohlenwasserstoffe usw. S. 311) durch Kochen der Eisenlösung nicht vollständig entfernt werden.

Aus Kinders Untersuchung, die hier nur auszugsweise angeführt ist, geht in der Hauptsache hervor, daß die Reinhardtsche Methode eine noch nicht näher gekannte Fehlerquelle in sich birgt, die in einer durch den Zusatz von Mangansulfat nicht ganz beseitigten Einwirkung der Salzsäure auf das Permanganat besteht. Da diese Einwirkung, wie gezeigt, bei größeren Einwagen verhältnismäßig geringer ist als bei kleinen, so empfiehlt es sich, mit größeren Einwagen zu arbeiten, streng genommen aber auch, Titerstellung und Titration unter denselben Versuchsbedingungen, d. h. beide in salzsaurer Lösung nach Reinhardt und mit annähernd gleichen Eisenmengen auszuführen. Hierin liegt der empirische Charakter der Methode. Nun wird man aber von der so exakten Titerstellung mittels Elektrolyteisen oder Natriumoxalat in den seltensten Fällen abgehen, und selbst die Anwendung von Blumendraht, nach Treadwell ausgeführt (S. 311), hat ihre Berechtigung in der Praxis, obwohl Kinder sie verwirft. Titriert man aber mit auf diese Weise eingestellten Permanganatlösungen, so muß wenigstens darauf geachtet werden, gleiche Eisengehalte bei der Titerstellung und der Titration zu verwenden. Unter diesen Umständen behält die Reinhardtsche Methode ihren hohen praktischen Wert. Die schäd-

liche Einwirkung der Kohlenwasserstoffe usw. in der zu titrierenden Lösung kann der Methode nicht zur Last gelegt werden; man hat für genaue Bestimmungen immer das Mittel, diese reduzierenden Bestandteile durch Erhitzen mit Kaliumchlorat in salzsaurer Lösung zu zerstören.

Es mögen hier noch einige Ergebnisse aus den Arbeiten der Chemiker-Kommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute Platz finden[1]). Diese Arbeiten bestätigen die Beobachtung, daß bei der üblichen Ausführung der Reinhardtschen Eisenbestimmung der Verbrauch an Permanganat größer ist, als es die Theorie verlangt (S. 329), und daß daher bei Titrationen in salzsaurer Lösung ein in gleicher Weise festgestellter Titer benutzt werden muß.

Was die anzuwendende Titersubstanz anlangt, so gibt die Kommission keiner der verschiedenen Substanzen den unbedingten Vorzug. Man muß zweierlei Operationen unterscheiden. Handelt es sich erstens um die absolut genaue Einstellung einer Permanganatlösung, so sind Natriumoxalat (nach Sörensen) und Elektrolyteisen (nach Classen und nach Treadwell), in schwefelsaurer Lösung titriert, vollständig gleichwertig. Mit einer so eingestellten Permanganatlösung kann man den Wirkungswert beliebiger anderer Titersubstanzen in schwefelsaurer Lösung feststellen, z. B. von Mohrschem Salz, das wegen der Unsicherheit betreffs seines Krystallwassergehaltes eine solche Untersuchung erfordert; ferner von Blumendraht und von weichem Flußeisen. Die Lösungen dieser beiden Substanzen müssen jedoch vor der Titration durch Erwärmen mit konzentrierter Permanganatlösung oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (s. unten) von den reduzierend wirkenden Substanzen befreit werden (vgl. S. 306). Die Arbeiten der Kommission bestätigen demnach die Genauigkeit der in vielen Eisenhüttenlaboratorien beliebten Methode, metallisches Eisen als Titersubstanz zu verwenden,

1) Stahl und Eisen 30, 411 (1910) referiert von H. Kinder.

vorausgesetzt, daß die Vorsicht, sich von den reduzierenden Substanzen unabhängig zu machen, gebraucht wird. Diese Methode ist um so mehr berechtigt, als dadurch die Titerstellung unabhängig gemacht wird von den von Jahr zu Jahr vorgenommenen Änderungen an den Atomgewichten der anderen in betracht kommenden Elemente; das alte Mohrsche Prinzip, als Maß für die Substanzen die Substanzen selbst zu benutzen, kommt hierbei wieder zur Geltung.

Chemisch reines Eisen läßt sich, außer durch Elektrolyse, auch durch Reduktion von Eisenoxyd darstellen, und es kommt nur auf Reindarstellung des Oxyds an. Auf den Arbeiten von Friedheim, Wdowiszewsky und L. Brandt fußend, verfährt Kinder (a. a. O.) hierzu in folgender Weise[1]).

Aus einem weichen möglichst reinen Flußeisen wird eine salzsaure Ferrichloridlösung bereitet und diese durch Ausschütteln mit Äther nach Rothe weiter gereinigt[2]). Da Kobaltchlorid und auch Phosphorsäure zum Teil in den ätherischen Auszug übergehen, so muß das zu lösende Eisen von Kobalt frei und von Phosphor möglichst frei sein. Nach Abdestillieren des Äthers wird in die mit heißem Wasser verdünnte Ferrilösung Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Reduktion zu Ferrochlorid eingeleitet. Der Schwefel wird abfiltriert, der Schwefelwasserstoff verjagt und die mit Schwefelsäure in geringem Überschuß versetzte Lösung bis zur Krystallhautbildung eingedampft. Das auskrystallisierte Ferrosulfat wird auf einem Trichter von der Mutterlauge getrennt, mit wenig Wasser nachgewaschen und in Wasser gelöst. Diese Lösung versetzt man mit Ammoniumoxalat, wäscht das gefällte Ferro-

1) Auf eine diesen Gegenstand betreffende Kontroverse zwischen Brandt und der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute im Heft Nr. 43 (Oktober 1910) von „Stahl und Eisen" (30. Jahrgang, S. 1844) sei hier nur verwiesen.

2) Genaueres hierüber s. in Classen, Ausgewählte Methoden I, 495.



oxalat durch wiederholtes Dekantieren aus und läßt es in einem Trichter abtropfen und trocknen. Durch Glühen des Salzes in einer Platinschale in der Muffel erhält man reines Ferrioxyd von dunkelroter Farbe. Der theoretische Eisengehalt ist 69,94%.

Die Darstellung des Präparates ist umständlich, gibt aber Gewähr für die Reinheit. Bezieht man das Ferrioxyd aus dem Handel, so muß man sich von dem richtigen Eisengehalt in folgender Weise überzeugen. Man reduziert das durch schwaches Glühen getrocknete Oxyd im Wasserstoffstrom, löst das Eisen unter Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure und titriert die erkaltete Lösung in einer Kohlendioxydatmosphäre mit einer Permanganatlösung, deren Titer auf Natriumoxalat (Sörensen) eingestellt war. Will man den geringen Überschuß von Permanganat, der zur Hervorrufung der Endreaktion, der Rosafärbung, erforderlich ist, ganz ausschalten, so erteilt man der Schwefelsäure vor dem Zusatz des Eisens die gewollte Färbung und titriert zum Schluß auf dieselbe Färbung.

Die beschriebene Arbeitsweise ergibt also den wahren Eisengehalt eines Eisenoxydes, und ein solches Oxyd kann alsdann als Ursubstanz zur Einstellung von Permanganatlösung dienen (s. unten).

Die im vorhergehenden beschriebenen Titrationen wurden alle in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Führt man sie dagegen zweitens (vgl. S. 331) in salzsaurer Lösung aus, so findet man, daß mehr Permanganat verbraucht wird, der Titer also niedriger ausfällt (vgl. S. 329). Kinder verfährt (a. a. O.) in folgender Weise. Etwa 0,3 bis 0,35 g metallisches Eisen, also Blumendraht oder Flußeisen, oder die entsprechende Menge Eisenoxyd wird in einem 300 cm-Kolben mit 25 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) bei aufgelegtem Trichter und Uhrglase in mäßiger Wärme gelöst. Beim Lösen von metallischem Eisen wird von vornherein 1 bis 2 g Kaliumchlorat (am besten in Tablettenform) zur Oxydation des Eisens und der Kohlenwasserstoffe zugesetzt. Die Lösung wird bei mäßiger Wärme auf etwa 15 ccm eingeengt und dann

zur Vertreibung des Chlors zum Kochen erhitzt. Danach werden Uhrglas und Trichter mit wenig Salzsäure (1 : 3) abgespült und die zum Kochen erhitzte Lösung mit Stannochlorid, zuletzt tropfenweise zugesetzt, reduziert. Spuren von Stannochlorid, die am Kolbenhalse haften, werden mit kaltem Wasser heruntergespült; nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit 25 ccm Mercurichlorid versetzt und eine Minute lang stehen gelassen. Alsdann spült man die Lösung in eine Porzellanschale, die 2 l gewöhnliches Leitungswasser und 60 ccm Mangansulfatlösung (S. 326) enthält. Vor dem Zusatz der Ferrolösung hat man den Inhalt der Porzellanschale mit wenigen Tropfen Permanganatlösung angerötet, und bei der nun folgenden Titration setzt man Permanganat bis zum Auftreten des gleichen Farbentons hinzu.

Der so bestimmte Titer kann zur Titration von metallischem Eisen und Erzen benutzt werden, vorausgesetzt, daß die Proben in derselben Weise wie bei der Titerstellung behandelt werden. Er differiert aber, wie erwähnt, beträchtlich von dem in schwefelsaurer Lösung erhaltenen. Kinder macht noch darauf aufmerksam, daß schon die Zeitdauer der eigentlichen Titration erhebliche Differenzen verursachen kann, indem der Verbrauch an Permanganat um so größer ist, je kürzer die eigentliche Titrationszeit ist, eine Tatsache, die aufs neue den empirischen Charakter der Reinhardtschen Eisenbestimmung bestätigt.

Bestimmung des Mangans durch Titration mit Kaliumpermanganat.

Auch bei dieser Methode, welche, wie die Eisenbestimmung, auf eine scheinbar einfache Reaktion gegründet wurde, hat man im Laufe der Zeit Fehlerquellen entdeckt, die zur Aufstellung zahlreicher Modifikationen der ursprünglichen Methode geführt haben. Es sei von vornherein bemerkt, daß alle Bestrebungen darauf hinauslaufen, das Mangan neben Eisen titrimetrisch zu bestimmen, denn in der Praxis hat man es fast nur mit eisenhaltigen Mangan-

lösungen zu tun. Hierin liegt die große Bedeutung der titrimetrischen Manganbestimmung, ähnlich wie für die Eisenbestimmung das wichtigste Moment in der Möglichkeit liegt, in salzsaurer Lösung titrieren zu können.

A. Guyard[1]), der die Methode eingeführt hat, nahm an, daß zwischen Permanganatlösung und einer neutralen oder fast neutralen Manganolösung die Umsetzung einfach in der Weise stattfindet, daß alles Mangan der beiden Salze in Form von wasserhaltigem Mangansuperoxyd ausgeschieden wird, nach dem Schema:

$$2\,KMnO_4 + 3\,MnSO_4 + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4,$$

oder in Ionenschreibart:

$$2\,MnO_4' + 3\,Mn^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + 4\,H^{\cdot}.$$

Bei einer Prüfung der Methode zeigte J. Volhard[2]), daß zu wenig Mangan gefunden wird, weil das ausgefallene Superoxyd, je nach den Versuchsbedingungen, wechselnde Mengen von Manganoxydul enthält, welches in der unlöslichen Form nur sehr langsam durch ferner zugesetztes Permanganat in Superoxyd übergeführt wird, so daß die Endreaktion, d. h. die bleibende Rosafärbung der Lösung, unsicher ist. Der mit dem Superoxyd ausgefallene Teil Manganoxydul läßt sich erst durch wiederholtes Auskochen des Niederschlages mit 10prozentiger Salpetersäure in Lösung bringen; durch Ansäuern der Manganolösung mit Salpetersäure kann man daher das Mitfallen des Manganoxyduls nicht verhindern. Hieraus schloß Volhard, daß das mitgefällte Manganoxydul mit dem Superoxyd, welches sich ja wie eine Säure (manganige Säure) verhält, zu einem Salz, wenn auch nicht in konstantem Verhältnis, verbunden ist. Enthält die Manganolösung jedoch noch andere, nicht oxydierbare Metallionen, setzt man z. B. Calcium-, Magnesium-, Baryum- oder Zinksalz hinzu, so tritt die Endreaktion ent-

1) Bull. de la soc. chim. de Paris (2) 1, 89 (1864).
2) Ann. d. Chemie und Pharmazie 198, 318 (1879).

schieden auf und bleibt tagelang, auch bei anhaltendem Schütteln oder bei längerer Digestion in gelinder Wärme, bestehen. Unter diesen Umständen wird das Mangansuperoxyd (die manganige Säure) mit dem fremden Oxyd, unter Bildung eines Manganits, gesättigt, sämtliches Manganoion bleibt in Lösung und der oxydierenden Wirkung des Permanganats zugänglich, und die Folge davon ist, daß die Endreaktion deutlich hervortritt.

Aufgrund dieser wichtigen Erkenntnis gab Volhard folgende Vorschrift zur Titration einer Manganolösung, die kein oder nur geringe Mengen Ferrieisen enthält. Man versetzt die Manganolösung in einer langhalsigen Kochflasche mit etwa 1 g Zinkvitriol und verdünnt so weit, daß 100 ccm nicht über 0,25 g Mangan enthalten. Eine neutrale Lösung wird mit 2 bis 3 Tropfen reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) angesäuert, eine saure Lösung wird zuerst mit reinem Natriumcarbonat bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages neutralisiert und dann mit 3 bis 4 Tropfen der Säure versetzt. Man erhitzt zum Kochen und läßt die titrierte (s. weiter unten) Permanganatlösung zufließen, während man durch starkes Schütteln das Zusammenballen des Niederschlages befördert. Die Rotfärbung verschwindet beim Schütteln mehrmals, weshalb man nicht zu ängstlich zu verfahren braucht, sondern die Permanganatlösung das erstemal rasch bis zur Rötung zusetzen darf. Sollte die Lösung durch Schütteln nicht vollständig klar werden, so erwärmt man sie einige Minuten lang gelinde, wonach die Flocken kompakter werden und beim Umschwenken das Suspendierte mitreißen. Gegen Ende, wenn die Rosafärbung langsamer verschwindet, schüttelt man öfters und läßt die Flüssigkeit sich klären; sie muß schließlich deutlich rosa gefärbt sein und nach wiederholtem Schütteln so bleiben. Eine Titration dauert 12 bis 15 Minuten.

Eine verdünnte Lösung des anzuwendenden Zinkvitriols darf, mit einem Tropfen der Permanganatlösung versetzt, beim Kochen sich nicht entfärben.

Der Zusatz von Salpetersäure ist für die eigentliche

Titration nicht erforderlich; er wirkt jedoch einem schädlichen Einfluß von etwa vorhandenen organischen Substanzen entgegen. Da organische Substanzen das Permanganat in neutraler, saurer und alkalischer Lösung in der Hitze zersetzen, so dürfen sie selbstredend nicht in einer Menge vorhanden sein, die ein meßbares Volum Permanganat verbrauchen könnte. Allein schon minimale Mengen organischer Substanz verhindern in neutraler Lösung das Zusammenballen des Superoxydniederschlages und somit die Klärung der Flüssigkeit. Hierzu genügen schon Mengen, die aus Papierfiltern ins Filtrat gelangen, sowie Spuren organischer Substanz, die zurückbleiben, wenn man eine Permanganatlösung (behufs Titerstellung, s. S. 343) mit Salzsäure und Alkohol reduziert, verdampft und das Manganchlorid wieder auflöst. Auch geringe Mengen von Eisen verhindern das Absetzen des Superoxydniederschlages in neutraler Lösung. Das Ansäuern mit Salpetersäure hat nun den Zweck, diese für das Erkennen der Endreaktion ungünstigen Einflüsse zu beseitigen.

Über die Titerstellung der Permanganatlösung wird weiter unten (S. 342) Ausführliches gesagt. Den theoretischen Mangantiter berechnet man aus dem Eisentiter mit Hilfe der Gleichungen S. 300 und S. 301. Stellt man diese Gleichungen in ihrer einfachsten Form zusammen:

$$Mn_2O_7 + \underset{10\,.\,55{,}58\ Fe}{10\,Fe_2O} = 5\,FeO_3 + 2\,MnO,$$

$$Mn_2O_7 + \underset{3\,.\,54{,}93\ Mn}{3\,MnO} = 5\,MnO_2,$$

so ergibt sich: 10 . 55,85 g Fe entsprechen 3 . 54,93 g Mn. Ist der Eisentiter F, d. h. zeigt 1 ccm Permanganat F g Eisen an, so folgt aus der Proportion:

$$\begin{matrix} \text{g Fe} & & \text{g Mn} \\ 558{,}5 & : & 164{,}79 = F : x, \quad \text{woraus } x = 0{,}29506\,F, \end{matrix}$$

daß 1 ccm der Permanganatlösung 0,29506 F g Mangan anzeigt[1]).

Die Volhardsche Methode verdankt nun, wie schon angedeutet, ihre große Bedeutung für die Praxis dem Umstande, daß es möglich ist, in eisenhaltigen Produkten Mangan zu titrieren, ohne das Eisen durch die in der Gewichtsanalyse gebräuchlichen Methoden vom Mangan zu trennen. Der Einfluß, den das Eisen auf die Mangantitration ausübt, läßt sich kurz wie folgt kennzeichnen. In neutralen Lösungen verhindern schon geringe Mengen Ferrisalz das Absetzen des Mangansuperoxyds, größere Mengen dessen Bildung überhaupt. In angesäuerten Lösungen verhindern größere Mengen Ferrisalz ebenfalls die Bildung von Superoxyd, kleinere Mengen sind unschädlich. Das Eisen muß deshalb vorher, wenigstens als Ion, aus der Lösung entfernt werden, und dies erreicht man nach Volhard am einfachsten durch Fällung mittels Zinkoxyd. Es empfiehlt sich, folgenden Versuch anzustellen, um sich zu überzeugen, daß kein großer Überschuß von Zinkoxyd nötig ist, um das Eisen abzuscheiden. Versetzt man eine schwach saure, verdünnte Lösung von Ferrichlorid mit kleinen Mengen Zinkoxydmilch (mit Wasser aufgeschlämmtes reines Zinkoxyd[2])) so werden die ersten Mengen Zinkoxyd beim Umschütteln schnell gelöst, die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar, nimmt aber nach jedem Zusatz von Zinkoxyd eine dunklere Färbung an, ähnlich wie bei der Neutralisation durch Natrium- oder Ammoniumcarbonat, wie man sie in der

1) Dieser Rechnung sind die Atomgewichte Fe = 55,85 und Mn = 54,93 vom Jahre 1911 zugrunde gelegt. In älteren Büchern, in denen andere Atomgewichte benutzt wurden, findet sich der Faktor 0,2949 und 0,2946. (Vgl. auch S. 344 ff.)

2) Das Zinkoxyd darf kein metallisches Zink und keine organischen Substanzen enthalten; die Zinkoxydmilch muß durch einen Tropfen Permanganatlösung deutlich rosa gefärbt werden. Durch Fällen und Glühen erhaltenes Zinkoxyd ist das beste für diesen Zweck. Sollte das Produkt Permanganat entfärben, so glüht man die mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure auf 1 kg durchgerührte Masse im hessischen Tiegel.



Gewichtsanalyse behufs Trennung des Eisens vom Mangan vornimmt. Die Flüssigkeit wird nach und nach fast undurchsichtig, und schließlich genügen einige Tropfen der Zinkoxydmilch, um den Niederschlag plötzlich hervorzubringen. In warmer Ferrichloridlösung verläuft die Reaktion schneller als bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Niederschlag von Ferrihydroxyd ist flockig, setzt sich schnell ab und ist ein wenig heller gefärbt als der durch Alkalien erzeugte Niederschlag. Wäscht man ihn mit Wasser aus, bis das Filtrat mit Schwefelammonium keine Reaktion auf Zink mehr gibt, löst in Salzsäure und fällt das Eisen mit überschüssigem Ammoniak in der Wärme aus, so gibt das Filtrat eine starke Reaktion auf Zink. Der durch Zinkoxyd gefällte Niederschlag enthält also Zink und zwar in chemischer Bindung; das Ferrihydroxyd verhält sich hier offenbar in ähnlicher Weise gegen Zinkoxyd wie der Niederschlag von Mangansuperoxyd gegen Manganoxydul (S. 335). Enthält die ursprüngliche Ferrilösung Mangan, so bleibt dieses nach der Fällung mit Zinkoxydmilch vollständig in Lösung.

Die Fällung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,FeCl_3 + 3\,Zn(OH)_2 = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,ZnCl_2, \text{ oder}$$
$$2\,Fe^{\cdots} + 6\,OH' = 2\,Fe(OH)_3.$$

Man muß annehmen, daß geringe Mengen von Zinkoxyd in Form von Zinkhydroxyd in Lösung gehen; die Flüssigkeit enthält daher sehr wenig OH'-ionen; aber die geringe OH'-Konzentration genügt, um die Feriionen in unlösliches Ferrihydroxyd umzuwandeln, so daß die Fällung ähnlich verläuft wie die mittels Alkalien, nur mit dem Unterschied, daß das Ferrihydroxyd erhebliche Mengen Zinkoxyd zu salzähnlicher Verbindung bindet, worauf auch schon die hellere Farbe des Niederschlages hindeutet. Die beim Zusatz von Zinkoxydmilch immer dunkler werdende Lösung enthält das gebildete Ferrihydroxyd zunächst in kolloidaler Form gelöst, so lange, bis das Gleichgewicht in der Lösung durch einen Überschuß von Zinkoxyd gestört wird. Prüft

man die schwach sauer reagierende klare Lösung mit Kaliumrhodanid und Salzsäure auf Eisen, so erhält man in der Regel eine ganz schwache Reaktion. Diese Probe braucht aber nie angestellt zu werden; denn die Spuren von gelöst bleibendem Eisen stören die Titration nicht.

Der erste, der aufgrund einer kritischen Prüfung Einwendungen gegen die Volhardsche Methode machte, war C. Meineke[1]). Er fand u. a., daß der Niederschlag von Mangansuperoxyd, trotz der Anwesenheit von Zink in der Lösung, bei Beginn der Titration neben Mangansuperoxyd noch Manganoxydul enthält, daß dessen Menge aber in dem Maße abnimmt, wie die Fällung durch fortgesetzten Zusatz von Permanganat fortschreitet. Aufgrund seiner Versuche nimmt Meineke an, die fortschreitende Abnahme des Manganoxydulgehaltes im Niederschlage stehe im Zusammenhang mit der infolge der Reaktion zunehmenden Säuremenge (vgl. das Schema S. 335). Dieser zunehmende Säuregehalt, der also in Hinsicht auf die vollständige Oxydation des Manganoxyduls günstig wirkt, hat aber, wie Meineke gefunden haben will, auf der anderen Seite den Nachteil, daß er die Zersetzung des Mangansuperoxyds durch das Kaliumpermanganat begünstigt. Meineke hat beobachtet, daß die Rosafärbung stets nach einigen Minuten verschwindet, was auf eine Rückbildung von Manganosalz aus dem Superoxyd deutet, und daß, namentlich in der Wärme, bei fortgesetztem Hinzufügen von Permanganat immer wieder Entfärbung unter Sauerstoffentwicklung eintritt, so daß nach und nach bis zu 30% Permanganat mehr, als der ersten und richtigen Endreaktion entspricht, zugesetzt werden muß, bis die Farbe bleibend wird. (Demgegenüber muß bemerkt werden, daß diese Beobachtung in anderen Laboratorien und auch im hiesigen nicht gemacht wurde.)

Die Ergebnisse von Meinekes Untersuchungen führen nun zu dem Dilemma: titriert man in schwach saurer Lösung, so wird das Mangansuperoxyd wieder zu Manganosalz

1) Rep. d. anal. Chemie 3, 337 (1883); 5, 1 (1885).



reduziert, man verbraucht zu viel Permanganat, findet also zu viel Mangan; arbeitet man dagegen in neutraler Lösung, so bleibt ein Teil des ursprünglich vorhandenen Manganoxyduls in Verbindung mit dem Superoxyd, man verbraucht zu wenig Permanganat, findet also zu wenig Mangan.

Die letztgenannte Arbeitsweise wird in der Praxis vielfach als Schnellmethode befolgt, indem man bei der Fällung des Eisens einen geringen Überschuß von Zinkoxyd hinzufügt und die Flüssigkeit titriert, ohne den Niederschlag von Ferrihydroxyd und das überschüssige Zinkoxyd abzufiltrieren. Die entstehende Säure findet demnach immer Zinkoxyd vor, um sich damit zu sättigen, so daß man tatsächlich in neutraler Lösung arbeitet. Daß hierbei wirklich zu wenig Mangan gefunden wird, hat auch A. Ledebur [1]) bestätigt; er erhielt Abweichungen von mehreren Prozenten gegenüber den Resultaten, die in einer Eisenmanganlösung erhalten wurden, aus der die Salzsäure durch Schwefelsäure ausgetrieben war; zur Titration wurde die klare, vom Ferrihydroxyd und Zinkoxyd getrennte Lösung benutzt. Es muß jedoch erwähnt werden, daß Ledebur später in seinem „Leitfaden" die Schnellmethode adoptiert hat (Fällen mit Zinkoxyd in der salzsauren Lösung und Titration der trüben Flüssigkeit).

Auf die Modifikation, die Meineke zur Behebung der besagten Übelstände an der Volhardschen Methode angebracht hat, braucht hier nicht näher eingegangen zu werden[2]). Sie besteht in der Hauptsache darin, die mit Zinkoxyd neutralisierte Manganlösung in eine mit Zinksulfat versetzte Permanganatlösung zu gießen, die mehr Permanganat enthält, als zur Oxydation des Mangans erforderlich ist, und den Permanganatüberschuß mit Antimontrichlorid zurückzutitrieren. Auf diese Weise erhält man in neutraler Lösung einen von Manganoxydul freien

1) Chem.-Ztg. 8, 927 (1884).

2) Siehe Ausführliches hierüber in A. Classen, Ausgewählte Methoden I, 379 ff.

Niederschlag von Mangansuperoxyd, was nach Meineke wie oben gezeigt, bei der Ausführung nach Volhards Methode nur bei Gegenwart von Säure möglich ist.

Die Bedeutung der Volhardschen Methode stieg in dem Maße, wie die Manganbestimmung für die neueren Prozesse der Flußeisendarstellung, sowie für den Bessemer- und Martinprozeß an Wichtigkeit zunahm. Weil aber trotz der Verbesserungen, die für die Methode vorgeschlagen wurden[1]), die in den verschiedenen Laboratorien erhaltenen Differenzen nicht aus der Welt geschafft werden konnten, so wurde auf Veranlassung des „Vereins deutscher Eisenhüttenleute" eine Kommission eingesetzt mit dem Auftrage, die verschiedenen Verfahren zu prüfen und, wenn möglich, eine einheitliche Arbeitsmethode festzustellen. Die Arbeiten der aus den Chemikern Dr. v. Reis, Ukena und Wolff bestehenden Kommission wurden in der Zeitschrift „Stahl und Eisen" **11**, 373 (1891) veröffentlicht, und die Manganbestimmung ist von da ab unter dem Namen der Volhard-Wolffschen Methode bekannt und allgemein angenommen. Die Methode besteht in kurzen Zügen darin, die salzsaure Eisenmanganlösung mit Zinkoxyd zu neutralisieren, von diesem aber nur einen möglichst geringen Überschuß hinzuzufügen und das Mangan in der nicht filtrierten Flüssigkeit mit Permanganat zu titrieren.

Die Hauptsache ist und bleibt aber die Feststellung des Mangantiters der Permanganatlösung. Die Kommission hat die längst gemachte Erfahrung bestätigt, daß es nicht angeht, einen mit wissenschaftlicher Genauigkeit auf reines Eisen oder Oxalat eingestellten Titer (S. 337) der Berechnung des Mangans bei Anwendung der Volhard-Wolffschen Methode nach dem Schema:

$$Mn_2O_7 + 3\,MnO = 5\,MnO_2$$

zugrunde zu legen. Man würde dabei zu wenig Mangan

---

1 Eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur s. bei E. Hintz, Zeitschr. f. anal. Chemie **24**, 421 (1885); eine neuere bei H. Weber, **43**, 564, 643 (1904).

finden; ein Beweis, daß trotz der Anwesenheit von Zinksalz nicht alles in der Lösung vorhandene Manganoxydul nach dem vorstehenden Schema oxydiert wird.

Wenn diese Fehlerquelle eine Regelmäßigkeit zeigt, d. h. wenn immer derselbe Prozentsatz vom vorhandenen Mangan zu wenig gefunden wird, so kann man, ohne vorläufig der Ursache des Defizits nachzuforschen, einen empirischen Faktor für die Titerberechnung aufstellen, indem man, wie folgt, verfährt: Man reduziert ein beliebiges abgemessenes Volum der Permanganatlösung durch Erhitzen mit Salzsäure zu Manganochlorid, neutralisiert die Lösung mit Zinkoxyd und titriert mit derselben Permanganatlösung, von der man einen Teil reduziert hatte. Die Reduktion und Titration (Oxydation) erfolgen nach den beiden Gleichungen:

$$2\,KMnO_4 + 16\,HCl = 2\,MnCl_2 + 2\,KCl + 8\,H_2O + 5\,Cl_2, \quad (1)$$

$$2\,KMnO_4 + 3\,MnCl_2 = 5\,MnO_2 + 2\,KCl + 4\,HCl. \quad (2)$$

Nach Gleichung (1) wird ein gewisses Volum Permanganat ($2\,KMnO_4$) zu $2\,MnCl_2$ reduziert; nach Gleichung (2) oxydiert das gleiche Volum Permanganat ($2\,KMnO_4$) $3\,MnCl_2$. Wenn also $3\,MnCl_2$ ein dem angewandten Volum Permanganat gleiches Volum verbrauchen, so verbrauchen die entstandenen $2\,MnCl_2$ nur $^2/_3$ des angewandten Volums Permanganat — der Theorie nach. Während aber, der Theorie nach, 100 Volume einer Permanganatlösung, nach der Reduktion und der beschriebenen Behandlung, bei der Titration 66,66 Volume der gleichen Permanganatlösung verbrauchen müßten, verbrauchen sie in Wirklichkeit nur 66 Volume, wie zu verschiedenen Zeiten und in verschiedenen Laboratorien gefunden wurde; dies beträgt sehr annähernd 99% des theoretischen Volums.

Hat man nun eine Permanganatlösung, deren wirklichen Gehalt an Mangan (Mn) man nach irgend einer genauen Methode bestimmt hat, sei es durch Titration mit reinem Eisen oder Natriumoxalat, sei es auf gewichtsanalytischem Wege, so daß man weiß: 100 ccm enthalten P g Mn, so weiß

man, nach dem Vorhergehenden, daß diese 100 ccm, nach der Reduktion, bei Anwendung der Volhard-Wolffschen Methode 66 ccm derselben Permanganatlösung verbrauchen würden, wonach sich der Mangantiter der Lösung aus der Proportion:

$$\begin{array}{ccc} \text{ccm} & & \text{g Mn} \\ 66 & : & P \end{array} = 1 : x, \text{ zu } x = \frac{P}{66} \text{ g Mn ergibt, d. h.}$$

1 ccm dieser Permanganatlösung entspricht bei der Volhard-Wolffschen Methode $\frac{P}{66}$ g Mn.

Ausführung der Mangantitration nach Volhard-Wolff.

Trotz der vielen Prüfungen, denen die Methode von einzelnen Chemikern unterworfen worden ist und trotz der Bestrebungen der Analysen-Kommissionen, eine einheitliche Arbeitsmethode herbeizuführen, kann heute noch keine der zahlreichen Vorschriften zur Ausführung als einwandfrei hingestellt werden. Die unten[1]) genannten Berichterstatter haben die Frage zu lösen versucht: „Muß der Mangantiter einer Kaliumpermanganatlösung, deren Eisentiter bekannt ist, mit einem anderen Koeffizienten als dem durch die Reaktionsgleichung gegebenen berechnet werden?“ Das heißt, wenn 1 ccm einer Permanganatlösung F g Eisen entspricht, zeigt alsdann 1 ccm derselben Lösung genau 0,29506 F g Mangan an nach S. 337 (abgesehen von der Änderung, die die Zahl 0,29506 durch eine Änderung der

1) In „Stahl und Eisen“ 30, 779 (11. Mai 1910) wird eine Prüfung der maßanalytischen Methoden zur Bestimmung des Mangans in Eisensorten und in Erzen durch die vom Verein deutscher Eisenhüttenleute eingesetzte Chemiker-Kommission in Aussicht gestellt. — Der „Bericht der internationalen Analysen-Kommission an den VI. internat. Kongreß für angewandte Chemie in Rom 1906“ von G. Lunge (Zürich bei Zürcher & Furrer) zeigt die Unterschiede, die von den Berichterstattern L. L. De Koninck, G. Chesneau und anderen erhalten wurden.

Atomgewichte erleiden kann), oder muß dieser Koeffizient nach dem, was S. 344 angeführt wurde, durch Multiplikation mit $\frac{66,66}{66} = 1,01$ korrigiert werden, so daß also der Mangantiter sich aus dem Eisentiter F zu 0,298 F ergibt?[1])

Um zu prüfen, ob der Mangantiter sich aus dem Eisentiter des Permanganats mit dem theoretischen Faktor (S. 337) berechnen läßt, oder ob eine Korrektion anzubringen ist, verfährt man nach De Koninck wie folgt.

Von einer Permanganatlösung, die entweder annähernd $^1/_{10}$ normal ist (annähernd 3,1606 g $KMnO_4$ im Liter), oder 5 bis 6 g $KMnO_4$ im Liter enthält, also in allen Fällen von einer Lösung, wie sie zur Eisentitration benutzt wird, werden 50 ccm mit überschüssiger Salzsäure verdampft; der Rückstand ($MnCl_2$ und KCl) wird in 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,084) gelöst, die Lösung auf 100 ccm verdünnt und mit 5 oder 10 ccm einer Ferrichloridlösung versetzt, die 6,23 g Eisen im Liter enthält. Die in einem Erlenmeyerkolben von 1 l Inhalt enthaltene Lösung wird schwach erwärmt und nach und nach mit kleinen Mengen Zinkoxydmilch (S. 338) unter starkem Umschütteln versetzt, bis die Flüssigkeit bei einem letzten Zusatz plötzlich gerinnt. Es wird also ohne großen Überschuß an Zinkoxyd gearbeitet. Durch starkes Schütteln und, wenn nötig, durch Erwärmen wird die über dem Niederschlage stehende Lösung leicht farblos und klar; eine geringe milchige Trübung schadet nicht. Alsdann verdünnt man auf etwa 300 ccm und fügt 200 ccm einer 20prozentigen Zinksulfatlösung[2]) hinzu. Das Ganze wird schließlich bis zum Kochen erhitzt und mit

1) Von anderen Chemikern sind die Koeffizienten 0,304, 0,307, 0,308 und sogar 0,3104 vorgeschlagen worden; s. den Bericht von Lunge, S. 402, 409.

2) Der Zusatz von Zinksulfat ist, wie De Koninck und andere gefunden haben, nicht nötig; die Lösung enthält ja nach der Neutralisation mit Zinkoxyd das nach S. 335 nötige Zinkion. Jedenfalls aber muß das Zinksalz nach der Neutralisation zugefügt werden; setzt man es vorher zu, so wird zu wenig Permanganat verbraucht.

derselben Permanganatlösung (s. oben) titriert, bis die Rosafärbung nach nochmaligem Aufkochen bestehen bleibt.

Mit derselben Menge der angewandten Reagenzien, ohne $MnCl_2$-lösung, macht man einen blinden Versuch unter genau denselben Versuchsbedingungen, und zieht das hierbei verbrauchte geringe Volum Permanganatlösung (das 0,1 bis 0,7 ccm betragen kann) von dem beim Hauptversuch verbrauchten Volum ab.

Da 50 ccm Permanganatlösung angewandt und zu $MnCl_2$ reduziert wurden, so müssen, wenn die Titration der Theorie nach verläuft (nach S. 343) $^2/_3$ von 50, d. h. 33,33 ccm Permanganat bei der Titration verbraucht werden.

Sämtliche Versuche De Konincks haben dieses Resultat mit so großer Annäherung gegeben, daß er, im Gegensatz zu dem S. 344 Gesagten, schließt, der Eisentiter einer Permanganatlösung kann durch Multiplikation mit dem theoretischen Faktor 0,29506 (S. 337), ohne jede empirische Korrektion, in den Mangantiter umgewandelt werden.

Auf Veranlassung De Konincks haben Stead und Ledebur seine Versuche wiederholen lassen. Stead kam zu denselben Resultaten, aber nur beim Arbeiten mit reinen Substanzen, nicht z. B. mit arsenhaltigen Manganerzen. Ledebur ließ die De Koninckschen Versuchsbedingungen nur insofern abändern, als nach jedem neuen Zusatz von Permanganat bei der Titration aufgekocht wurde. Die Versuche bestätigten teils die Zahl 66,66, teils die Zahl 66,0.

Chesneau, der nach seiner eigenen Methode arbeitete, zieht die Anwendung eines großen Überschusses von Zinkoxyd vor. Er fügt zu der siedenden, schwach sauren Lösung von Manganochlorid 10 g Zinkoxyd, läßt die Permanganatlösung in kleinen Mengen zufließen und schüttelt, ohne aufs neue zu erhitzen, nach jedem Zusatz eine halbe Minute lang, so daß die ganze Titration 15 bis 20 Minuten in anspruch nimmt. Der große Überschuß von Zinkoxyd bewirkt, daß der Ferrihydroxydniederschlag sich schnell absetzt. Chesneaus Versuche führen jedoch zu dem

Faktor 0,307, also zu einem höheren als dem theoretischen Faktor 0,29506.

Die vorstehend beschriebenen, gewiß mit aller Sorgfalt ausgeführten Versuche bestätigen aufs neue, daß die Methode in den Händen verschiedener Analytiker je nach der Arbeitsweise und dem Analysenmaterial verschiedene Resultate geben kann. Es empfiehlt sich daher vorläufig, das in vielen Laboratorien gebräuchliche Verfahren anzuwenden, welches darin besteht, den Titer des Permanganats mit dem manganhaltigen Material, das zu analysieren ist, oder einem ähnlichen, festzustellen und Titerstellung und Bestimmung unter genau denselben Versuchsbedingungen auszuführen. Hierzu muß der Mangangehalt des Materials, z. B. eines Spiegeleisens, auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt werden. Zur Erläuterung diene die Beschreibung der Titration eines Spiegeleisens, dessen Mangangehalt als bekannt vorausgesetzt wird.

Gewöhnlich werden zwei Proben eingewogen, um an der einen den Permanganatverbrauch durch langsamen Zusatz mit Annäherung zu ermitteln; weil aber bei zu langsamem Zusatz des Permanganats die Resultate erfahrungsgemäß etwas zu niedrig ausfallen, läßt man zu der zweiten Probe den größten Teil des bei der ersten verbrauchten Permanganatvolums auf einmal hinzufließen und verfährt danach wie weiter unten beschrieben.

1 g Spiegeleisen wird im bedeckten Becherglase oder Kolben in 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) unter Erwärmen aufgelöst. Zur Zerstörung von Kohlenstoffverbindungen erwärmt man die Lösung auf Zusatz von 1 g Kaliumchlorat, bis der Chlorgeruch fast verschwunden ist, verdünnt und filtriert in eine flache Porzellanschale. Nachdem man Glas und Filter mit 3prozentiger Salzsäure ausgewaschen hat, wird die Lösung auf Zusatz von 20 ccm Salzsäure und 3 g Kaliumchlorat[1]) in der mit einem Uhrglase be-

1) Um zu starkes Schäumen der Flüssigkeit zu vermeiden, wendet man das Salz in Stückform an, die man erhält, indem man



deckten Schale erwärmt, bis die Chlorentwicklung aufgehört hat; danach wird das Uhrglas durch einen untergelegten Glasstab gelüftet und die Lösung bis auf etwa 100 ccm eingedampft. Man führt die Lösung in einen konischen Literkolben über und kocht nochmals kurze Zeit auf, um etwa noch vorhandenes Manganisalz in Manganosalz umzuwandeln.

Alsdann gibt man die Zinkoxydmilch in kleinen Mengen unter Umschütteln hinzu, bis die Lösung gerinnt. Sollte die Lösung über dem Niederschlag bräunlich gefärbt sein und durch Schütteln und Erwärmen nicht wasserklar werden, so fügt man vorsichtig noch etwas Zinkoxyd hinzu. Eine milchige Trübung, die übrigens nicht schädlich ist, kann man durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure, Erwärmen und Schütteln wegnehmen. Schließlich wird auf etwa 400 ccm verdünnt und auf ca. 80° erwärmt.

Man läßt die Permanganatlösung hinzufließen, schüttelt und läßt den Niederschlag jedesmal so weit sich absetzen, daß man die Färbung der Lösung erkennen kann. Die Rosafärbung muß zuletzt nach wiederholtem Umschütteln bestehen bleiben. Das bei dieser Vorprobe verbrauchte Volum Permanganat weniger 1 ccm läßt man nun zur zweiten Lösung auf einmal hinzufließen und fügt alsdann jedesmal 0,2 ccm hinzu, bis die Lösung die Rötung angenommen hat, die 0,1 ccm Permanganat in 400 ccm Wasser hervorbringt. Diesen Farbenton stellt man sich zum Vergleich her, und wenn man alsdann von dem verbrauchten Volum Permanganat 0,1 ccm abzieht, so wird man der Wahrheit so nahe wie möglich sein.

Das vorhin beschriebene Verfahren gilt nach dem S. 447 Gesagten sowohl für die Titerstellung wie für die Manganbestimmung. Um bei beiden Operationen unter möglichst ähnlichen Bedingungen zu arbeiten, ist es in Hüttenlabora-

---

eine 2 cm dicke, in einer flachen Porzellanschale fest zusammengedrückte Schicht Kaliumchlorat mit Wasser durchtränkt, scharf trocknet und in Stückchen von etwa 3 g zerbricht.

torien gebräuchlich, für Produkte von sehr verschiedenem Mangangehalt auch verschieden starke Permanganatlösungen anzuwenden. Für die Bestimmung von Mangangehalten unter 20% benutzt man Lösungen mit 4 g $KMnO_4$ im Liter und stellt den Titer auf Spiegeleisen mit etwa 10% Mangan ein; für die Analyse von Ferromangan hat die Lösung 12 g $KMnO_4$ im Liter und wird auf ein Ferromangan von etwa 70% Mn eingestellt.

Daß die Methode einen stark empirischen Charakter besitzt, geht aus den vorhergehenden Ausführungen hervor; dennoch hat sie vorzügliche Dienste geleistet. In neuester Zeit ist man jedoch nicht dabei stehen geblieben, sondern hat sich bemüht, Abänderungen zu finden, welche die Methode, unter Beibehaltung der Schnelligkeit der Ausführung, auf eine mehr wissenschaftliche Grundlage stellen und sie namentlich von der strengen Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen unabhängig machen sollen. Unter diesen Versuchsbedingungen kommen besonders in betracht der Chlorgehalt der Lösung und die Menge des Überschusses an Zinkoxyd. Über den zulässigen Chlorgehalt gehen indes die Ansichten so weit auseinander, daß es genügt, festzustellen, daß unter den von Wolff angegebenen Arbeitsbedingungen der Chlorgehalt nichts schadet; die Menge des Zinkoxydüberschusses soll jedoch, wie S. 342 angegeben, in gewissen Grenzen bleiben. Von beiden Bedingungen will W. M. Fischer[1]) die Methode unabhängig machen.

Dieser Autor geht wieder auf die Ursachen zurück, die bewirken, daß die gefundenen Manganwerte niedriger sind, als der Reaktionsgleichung:

$$3\,MnSO_4 + 2\,KMnO_4 + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4$$

entspricht. Hierüber waren bis dahin zwei Theorien aufgestellt worden. Nach der einen, schon früher S. 102 erwähnten, enthält der Superoxydniederschlag einen Teil des vorher gelösten Manganoxyduls in chemisch gebundener

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 48, 751 (1909).

Form als Manganomanganit, so daß der ganze Niederschlag als ein saures Manganomanganit von wechselnder Zusammensetzung zu betrachten ist, etwa $MnO(MnO_2)_2 . H_2O$. Daß der Zusatz von Zinksalz durch Bildung von Zinkmanganit die Bildung von Manganomanganit bei der Volhard-Wolffschen Methode nicht ganz verhindert, wurde S. 340 gezeigt; die gefundenen Manganwerte sind um etwa 1% zu niedrig.

Nach der zweiten, von van Bemmelen [1]) aufgestellten Theorie enthält der Superoxydniederschlag einen Teil des gelösten Manganosalzes adsorbiert (vgl. S. 143). Während also die erstgenannte Theorie eine chemische Ursache annimmt, nimmt die letztgenannte eine physikalische Ursache als Fehlerquelle an. Beide stimmen darin überein, daß der Zusatz von Salzen zweiwertiger Kationen ($ZnSO_4$ usw., S. 335) die Wirkung hat, an Stelle des Körpers, den man in Lösung behalten will, den zugesetzten Körper in den Niederschlag einzuführen, ohne daß indes, wie gesagt, dieser Ersatz vollständig zu erreichen ist. M. Fischer hat nun gefunden, daß, wenn man die Flüssigkeit, die den Superoxydniederschlag und den Zinkoxydüberschuß enthält, auf Zusatz von einer kleinen Menge Eisessig aufkocht, der Niederschlag das adsorbierte Manganosalz frei gibt, worauf dieses vom Permanganat vollständig oxydiert wird.

Der genannte Autor hat auch gezeigt, daß die Gegenwart von Essigsäure, wenn die Säure vor der Titration mit Permanganat zur Manganolösung hinzugefügt wird, die Adsorption nicht verhindert. Die Wirkung der Essigsäure besteht vielmehr darin, daß der Niederschlag „strukturell" verändert wird, er wird grobflockig und das adsorbierte Manganosalz geht wieder in Lösung.

Erfahrungen über die Methode von Fischer scheinen noch nicht vorzuliegen. Die Beschreibung der Ausführung kann daher hier nur nach der Veröffentlichung des Autors wiedergegeben werden; die angeführten analytischen Belege

1) Journ. f. prakt. Chemie (2) 23, 387 (1888).



sprechen jedenfalls für die Genauigkeit des Verfahrens. „Liegt eine salzsaure oder schwefelsaure Lösung eines Manganosalzes vor, so wird dieselbe oder, je nach dem Gehalt an Mangan, ein aliquoter Teil derselben bis auf 500 ccm verdünnt, mit Natronlauge bis zum Auftreten eines geringen Niederschlages neutralisiert und letzterer durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure wieder gelöst. Nun gibt man 1 g frisch ausgeglühtes Zinkoxyd, sowie 10 g Zinksulfat, hinzu und titriert unter häufigem Aufkochen und Umschütteln bis zur Rotfärbung der überstehenden Flüssigkeit; ist dieser Punkt erreicht, so wird 1 ccm reinen Eisessigs zugegeben und aufgekocht. Die Färbung verschwindet, der feine Niederschlag ballt sich zu großen Flocken zusammen, und die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit ist wasserklar. Man kann jetzt weiter bis zur zweiten, richtigen Rotfärbung titrieren, welche auch nach weiterem Zusatze eines Kubikzentimeters Eisessig nicht mehr verschwindet."

Die Analyse eines Ferromangans mit etwa 52% Mn beschreibt Fischer, wie folgt: 0,7 g Ferromangan wurden in Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gelöst und dreimal mit Salzsäure zur Trockne verdampft, bis die abgeschiedene Kieselsäure rein weiß wurde. Die trockne Masse wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. Zur Titration gelangten je 10 ccm Lösung. Das Eisen wurde durch überschüssiges Zinkoxyd gefällt, durch ein Asbestfilter abgesaugt und die wasserklare Lösung, wie angegeben, titriert. Der Titer der Permanganatlösung war auf Natriumoxalat eingestellt[1]).

Über die Versuchsbedingungen bemerkt der Autor noch folgendes. Ein Chlorgehalt bis zu 40 g im Liter stört die Titration nicht, wenn man die Neutralisation mit Natronlauge vornimmt und mit größerem Zinkoxydgehalt arbeitet.

1) D. h., es wird also bei diesem Verfahren ein theoretisch richtiger Titer zugrunde gelegt. Leider enthalten die in der Arbeit aufgeführten Zahlen Ungenauigkeiten, die das Nachrechnen erschweren.



Die Menge Zinkoxyd kann zwischen 0,5 und 1,5 g liegen. Der Zinksulfatzusatz muß zwischen 5 und 10 g betragen. 1 ccm Eisessig genügt bei der angegebenen Menge Zinkoxyd. Der Eisessig muß natürlich sehr rein sein; er darf keine empyreumatischen Stoffe enthalten, da diese von Permanganat oxydiert werden. Volhard empfiehlt zwar, Essigsäure überhaupt zu vermeiden, da sie in der Wärme durch Permanganat oxydiert wird; allein Fischer hat durch besondere Versuche nachgewiesen, daß dies in der Verdünnung, wie sie bei seinem Verfahren angewandt wird, nicht der Fall ist (vgl. S. 299).

Eine dritte Theorie zur Erklärung des Vorkommens von niederen Manganoxyden in dem nach dem Volhard-Wolffschen Verfahren erhaltenen Niederschlage von Mangansuperoxyd hat E. Deiß[1]) aufgestellt. Diese Theorie stützt sich selbst wieder auf die Theorien von den „Primäroxyden" und den „Schutzkolloiden", und weil sie zu einer Modifikation der Wolffschen Methode geführt hat, muß hier darauf eingegangen werden. Zum besseren Verständnis ist aber eine kurze Darstellung der beiden genannten Hilfstheorien erforderlich.

Das Studium des Verlaufs der Oxydation bei Körpern, die mehr als eine Oxydationsstufe bilden, hat zu der Annahme geführt, daß der Übergang einer niederen Oxydationsstufe zu einer höheren Stufe, die bei dem betreffenden Prozeß als Endresultat erscheint, nicht unmittelbar erfolgt, sondern daß sich immer eine Zwischenstufe bildet, die mehr Sauerstoff enthält als die Endstufe, und daß diese aus der Zwischenstufe entsteht. Die Zwischenstufe bezeichnet W. Manchot[2]) als „Primäroxyd". Die Primäroxyde besitzen im allgemeinen den Charakter der Peroxyde und sind sehr unbeständige Verbindungen, deren Isolierung bisher nicht gelungen ist. Der bei dem genannten

1) Chem.-Ztg. 34, 237 (1910); vgl. auch A. Skrabal, Zeitschr. f. anorg. Chemie 42, 60 (1904).

2) Ann. d. Chemie 325, 95 (1902).



Zerfall abgespaltene Sauerstoff wird, je nach den Versuchsbedingungen, entweder frei, oder er wird von einem anderen, „Acceptor" genannten Körper, aufgenommen. Dabei kann es vorkommen, daß die ursprüngliche, niedrige Oxydationsstufe des zu oxydierenden Körpers selbst die Rolle des Acceptors spielt. Ein Beispiel wird das Gesagte erläutern.

Bei der Oxydation des Eisenoxyduls durch Kaliumpermanganat bildet sich nicht unmittelbar das Sesquioxyd nach dem Schema:

$$2\,FeO + O = Fe_2O_3,$$

sondern es entsteht zuerst das (bisher noch nicht isolierte) Primäroxyd Fe_2O_5 nach dem Schema:

$$2\,FeO + 3\,O = Fe_2O_5,$$

und dieses zerfällt infolge sekundärer Reaktion in Sesquioxyd und Sauerstoff:

$$Fe_2O_5 = Fe_2O_3 + 2\,O.$$

In schwefelsaurer Lösung spielt das Eisenoxydul selbst die Rolle des Acceptors, indem ein Teil des Oxyduls durch den abgespaltenen Sauerstoff zu Sesquioxyd oxydiert wird; ist Salzsäure zugegen, so wirkt diese dem Eisenperoxyd Fe_2O_5 gegenüber wie ein Acceptor, es wird Chlor frei, das auf Permanganat einwirkt, daher die Ungenauigkeit beim Titrieren in salzsaurer Lösung (vgl. S. 296).

Die Annahme der Primäroxyde dient, wie weiter unten gezeigt wird, zur Stütze der Deißschen Theorie; diese zieht aber, wie schon erwähnt, auch noch die Theorie der „Schutzkolloide" heran, über die hier folgendes zu wissen nötig ist. Bekanntlich werden Stoffe (Metalle, Metallhydroxyde u. a.), die sich in kolloidaler Lösung befinden, durch Zusatz von Elektrolyten (Säuren, Basen, Salzen) aus ihrer Lösung abgeschieden. Diese Abscheidung wird aber durch die Gegenwart gewisser anderer Kolloide erschwert oder ganz verhindert, und man nennt deshalb die letzteren „Schutzkolloide". Von der Eigenschaft der Schutz-

kolloide, andere kolloidal gelöste Substanzen in Lösung zu erhalten oder ihre Fällung zu verzögern, wird z. B. in der Elektrolyse Gebrauch gemacht; hier sind es namentlich organische, im eigentlichen Sinne des Wortes Kolloide genannte Substanzen — Gelatine, Eiweiß, Gummi, Stärke —, die der fällenden Wirkung des Stromes auf die kolloidal gelösten Metalle entgegenwirken[1]). Nun gibt es aber auch anorganische Substanzen, welche, in kolloidaler Lösung zur kolloidalen Lösung anderer anorganischer Stoffe hinzugefügt, die Fällung der letzteren verzögern oder verhindern. Die hier in betracht kommenden beiden Stoffe, sind das kolloidal gelöste Mangansuperoxyd und das kolloidal gelöste Ferrihydroxyd; dieses spielt jenem gegenüber die Rolle eines Schutzkolloids. Kolloidal gelöstes Mangansuperoxyd entsteht z. B. in frisch bereiteten Lösungen von Permanganat, wenn das benutzte Wasser reduzierend wirkende organische Stoffe in geringer Menge enthielt, oder wenn Staub in die Lösung fällt. Die Überführung des kolloidal gelösten Superoxyds in den unlöslichen Zustand erfolgt durch die Einwirkung des Permanganats selbst sehr langsam; daher die Regel, eine frisch bereitete Permanganatlösung 8 oder 14 Tage lang stehen zu lassen, ehe man ihren Titer feststellt (S. 302). Nach dieser Zeit hat sich das Mangansuperoxyd als braune Flocken auf dem Boden oder als brauner Überzug auf den Wänden der Flasche abgesetzt[2]).

Kolloidal gelöstes Ferrihydroxyd bildet sich beim vorsichtigen Neutralisieren einer Ferrichloridlösung mit Natriumcarbonat. Die dunkel braunrote Lösung, die sich dabei

1) Vgl. E. Müller u. P. Bahntje, Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 317 (1906).

2) Die Verminderung des Titers dauert indessen an; A. Skrabal u. andere (Zeitschr. f. anorg. Chemie 68, 48 (1910), wo auch die andere einschlägige Literatur angegeben ist) haben gezeigt, daß nach vollständiger Oxydation der organischen Substanzen des Staubes die Weiterzersetzung des Permanganats durch das einmal gebildete Manganosalz, dessen Menge immer mehr anwächst, bewirkt wird. Diese Zersetzung verläuft allerdings sehr langsam, aber sie macht die Titerkontrolle von Zeit zu Zeit notwendig.



bildet, verdankt ihre Färbung dem Gehalt an kolloidal gelöstem Ferrihydroxyd (vgl. S. 327). Um nun die schützende (Fällung verhindernde) Wirkung einer solchen Ferrilösung auf kolloidal gelöstes Mangansuperoxyd anschaulich zu machen, stelle man folgenden Versuch an.

Man verdünnt eine Permanganatlösung so weit, daß sie im Reagierzylinder noch durchsichtig ist, damit man einen Niederschlag darin beim Hindurchsehen erkennen kann. Alsdann bringt man in zwei Reagierzylinder je einen Tropfen Manganochloridlösung, verdünnt mit etwa 10 ccm Wasser und fügt zu der einen Lösung einige Tropfen der Permanganatlösung, die man aus einem Meßzylinder ausfließen läßt. Die rote Färbung verschwindet sofort, und die Lösung färbt sich gelbbräunlich, bleibt aber noch vollständig klar; denn das bei der Reaktion gebildete Mangansuperoxyd bleibt noch kolloidal gelöst. Bei fernerem Zusatz von Permanganat färbt sich die Lösung immer dunkler braun, und bald ist der Superoxydniederschlag in der Flüssigkeit zu unterscheiden. Man fügt nun von der Permanganatlösung einen Überschuß hinzu, den man an der roten Färbung der Flüssigkeit erkennt, wenn der Niederschlag sich teilweise abgesetzt hat. Das Gesamtvolum des verbrauchten Permanganats liest man am Meßzylinder ab.

Die Manganochloridlösung in dem zweiten Reagierzylinder vermischt man jetzt mit der kolloidalen Ferrihydroxydlösung und fügt zu der klaren braunen Mischung das gleiche Volum Permanganatlösung, welches beim ersten Versuch verbraucht wurde, oder auch etwas mehr hinzu, damit man sicher ist, daß die Menge Permanganat, unter gewöhnlichen Umständen, zur Fällung der Manganolösung hinreichen würde. Die Wirkung des Ferrihydroxyds als eines Schutzkolloids zeigt sich daran, daß die Lösung klar bleibt. Auf Zusatz von Zinkoxydmilch werden beide Lösungen gefällt; in der eisenhaltigen Lösung setzt sich der Niederschlag sofort in großen Flocken ab, während die eisenfreie Lösung längere Zeit braucht, um sich zu klären.

Daß die Ferrisalze die Fällung des Mangansuperoxyds

bei der Titration von Manganosalz mit Permanganat verhindern, war übrigens schon von **Volhard** beobachtet worden (s. S. 338), und da schon eine gewöhnliche gelbe Ferrichloridlösung kolloidal gelöstes Ferrihydroxyd enthält (dem sie ja ihre Färbung verdankt, S. 327), so wirkt auch eine solche schon wie ein Schutzkolloid.

Nach dieser Abschweifung kommen wir zurück auf die von **Deiß** aufgestellte Erklärung für die Tatsache, daß der Mangansuperoxydniederschlag bei Gegenwart von Zinkoxyd niedere Manganoxyde enthält. Die von W. M. **Fischer** gemachte Annahme, daß nur Adsorption von Manganoxydul stattfinde (S. 350), erscheint dem Autor unhaltbar angesichts der Tatsache, daß die Menge niedriger Manganoxyde bis zu einem gewissen Grade mit der Menge des Zinkoxydüberschusses zunimmt. **Deiß** nimmt folgendes an:

Die Umsetzung zwischen Permanganat und Manganosalz führt zunächst zu einer Primäroxydstufe, dem Manganisalz, entsprechend der Gleichung:

$$8\,MnSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Mn_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8\,H_2O, \qquad (1)$$

$$\text{oder } 4\,Mn^{\cdot\cdot} + MnO_4' + 8\,H^{\cdot} = 5\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O.$$

Da aber Manganisalze im allgemeinen in verdünnten wässerigen Lösungen wenig beständig sind und schnell weiter zerfallen, so zerfällt diese Primäroxydstufe in Manganosalz und Mangandioxyd nach folgender Gleichung:

$$5\,Mn_2(SO_4)_3 + 20\,H_2O = 5\,MnSO_4 + 5\,Mn(OH)_4 \; (= 5\,MnO_2 + 10\,H_2O) + 10\,H_2SO_4 \qquad (2)$$

$$\text{oder } 2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

Das Manganosalz kann sich von neuem mit noch vorhandenem Permanganat zu Manganisalz nach (1) umsetzen, und dieses kann wiederum nach 2. zerfallen. Diese Vorgänge werden sich so lange wiederholen, bis schließlich kein Manganoion mehr nach (2) neu gebildet wird; denn dessen Menge nimmt bei jeder Neubildung ab; ursprünglich

waren $8\,MnSO_4$ da (Gleichung 1), beim ersten Zerfall des Manganisalzes nach (2) sind nur noch $5\,MnSO_4$ vorhanden usw.

Wenn die Umsetzung zwischen Permanganat und Manganosalz in angesäuerter Lösung erfolgt, so müßte, nach den Gleichungen (1) und (2), ein reiner Superoxydniederschlag erhalten werden. Als Erklärung dafür, daß dies tatsächlich nicht der Fall ist, nimmt Deiß, wie W. M. Fischer, Adsorptionswirkung an. Eine solche tritt ein, wenn das Mangandioxyd (Gleichung 2) schon auszufallen beginnt, bevor alles Manganosalz vollständig in Dioxyd übergeführt ist, und diese Bedingung ist gegeben, wenn die Permanganatlösung langsam zur Manganolösung hinzugefügt wird.

Das Vorhergehende gilt für angesäuerte Lösungen. Enthält die Manganolösung dagegen Hydroxylionen, — und diese müssen in Gegenwart von Zinkoxyd in der Lösung angenommen werden (S. 339) —, so kann das nach Gleichung (1) gebildete Manganisalz auch in anderer Weise zerfallen als nach Gleichung (2), und zwar unter Abscheidung von Manganihydroxyd nach der Gleichung:

$$Mn^{\cdots} + 3\,OH' = Mn(OH)_3; \qquad (3)$$

der Superoxydniederschlag enthält in diesem Falle Manganioxyd als niedriges Oxyd.

Aufgrund der vorstehenden Erwägungen schlägt nun Deiß eine Arbeitsweise vor, die in der Hauptsache in folgendem besteht. Die Ferrichlorid und Manganochlorid enthaltende Lösung wird mit Kaliumcarbonat weitgehend neutralisiert, bis die Lösung eine dunkelbraunrote Farbe besitzt, aber noch frei von Niederschlag ist. Sie enthält also jetzt Ferrihydroxyd als Schutzkolloid (S. 355). Zu der mit heißem Wasser verdünnten Lösung fügt man nun ein abgemessenes Volum Permanganatlösung hinzu, welches etwas mehr Permanganat enthält, als zur Oxydation des Manganochlorids erforderlich ist. Infolge der Anwesenheit des Schutzkolloids entsteht keine Fällung; diese entsteht erst, wenn jetzt aufgeschlämmtes Zinkoxyd hinzugefügt wird (S. 355). Der Überschuß des Permanganats wird mit

arseniger Säure zurücktitriert (s. weiter unten). Das Verfahren bezweckt also, alles Manganoxydul in kolloidal gelöstes Dioxyd überzuführen, so daß bei der Fällung durch Zinkoxyd weder Manganoxydul zugegen ist, welches adsorbiert werden, noch Manganisalz, das nach Gleichung (3) infolge von hydrolytischer Spaltung Manganioxyd abscheiden könnte. Es müssen aber folgende Versuchsbedingungen erfüllt sein. Auf 1 Mn muß die Lösung wenigstens 10 Fe enthalten; das Ferrichlorid muß weit genug neutralisiert werden, um eine Einwirkung freier Salzsäure auf das Permanganat zu vermeiden; anderseits darf die Neutralisation nicht zu weit gehen, weil sonst beim Verdünnen mit heißem Wasser bereits Ferrihydroxyd infolge von Hydrolyse ausfällt.

Ein zweites in der Arbeit von Deiß angeführtes Verfahren besteht darin, daß man die Ferrichlorid und Manganochlorid enthaltende Lösung mit heißem Wasser verdünnt und das Eisen mit Zinkoxyd ausfällt. Alsdann versetzt man die heiße Flüssigkeit in einem Guß mit einer abgemessenen Menge Permanganat im Überschuß und titriert diesen mit arseniger Säure zurück.

Die beiden Verfahren haben das gemeinschaftlich, daß das Permanganat im Überschuß hinzugefügt und der Überschuß zurücktitriert wird. In ähnlicher Weise verfuhr Meineke (s. S. 341) und Ed. Donath und R. Schöffel[1]). Diese beiden Autoren haben auch schon 1886 arsenige Säure zum Zurücktitrieren des überschüssigen Permanganats angewandt. Die Umsetzung zwischen arseniger Säure und Permanganat erfolgt nach dem Schema:

$$3\,As_2O_3 + 2\,Mn_2O_7 = 3\,As_2O_5 + 4\,MnO_2, \text{ oder}$$

$$3\,Na_3AsO_3 + 2\,KMnO_4 + H_2O = 3\,Na_3AsO_4 + 2\,MnO_2 + 2\,KOH, \text{ oder}$$

$$3\,AsO_3''' + 2\,MnO_4' + H_2O = 3\,AsO_4''' + 2\,MnO_2 + 2\,OH'.$$

Donath und Schöffel hatten aber schon gefunden, daß stets etwas arsenige Säure mehr verbraucht wird, als

1) Vgl. Chem.-Ztg. 34, 437 (1910).

eine bestimmte Menge Permanganat nach der Gleichung erfordert. E. Deiß[1]) hat diese Tatsache bestätigt und gezeigt, daß unter den Versuchsbedingungen, d. h. bei der Titration des Permanganatüberschusses mit arseniger Säure in Gegenwart von Zinkoxyd und Zinksulfat eine Störung der Umsetzung stattfindet, deren Natur noch nicht bekannt ist; denn die Zinkverbindungen nehmen an der Umsetzung nicht unmittelbar teil.

Hieraus ergibt sich indes die Notwendigkeit, den Wirkungswert der Arsenitlösung gegenüber der Permanganatlösung in Gegenwart von Zinkoxyd und Zinksalz festzustellen, indem man folgendermaßen verfährt.

Nachdem man aus der Ferrichlorid und Manganochlorid enthaltenden Lösung das Eisen durch Zinkoxyd abgeschieden hat, gießt man das Ganze in ein gemessenes Volum Permanganatlösung, welches einen Überschuß enthält und kocht auf (Verfahren von Donath und Schöffel). Der Titer der Permanganatlösung kann mit Natriumoxalat oder auf eine andere exakte Weise ermittelt worden sein. Darauf titriert man den Permanganatüberschuß mit einer Arsenitlösung bis zum Verschwinden der roten Färbung zurück und notiert den Verbrauch an Arsenit. (Die Arsenitlösung stellt man her durch Auflösen von 5 bis 6 g reiner arseniger Säure und 2,5 bis 3 g Natriumhydroxyd und Auffüllen zu 1 Liter.) Wenn die Lösung nun durch Arsenit entfärbt ist, fügt man, genau gemessen, 3 oder 5 ccm der Permanganatlösung zu der noch heißen Flüssigkeit hinzu und titriert mit der Arsenitlösung wieder bis zur Entfärbung. Aus dem hierbei verbrauchten Volum Arsenitlösung ergibt sich alsdann der Wirkungswert dieser Lösung gegenüber der Permanganatlösung, und zwar genau unter den Versuchsbedingungen, d. h. in Gegenwart der Zinkverbindungen und des Niederschlages von Ferrihydroxyd. Wurden z. B. hierbei a ccm Arsenit auf 5 ccm Permanganat verbraucht,

1) Stahl u. Eisen 30, 760 (1910).

so entspricht 1 ccm Arsenitlösung $\frac{a}{5}$ ccm Permanganat; und wurde bei der vorhergehenden Titration des Permanganatüberschusses b ccm Arsenitverbrauch notiert, so betrug der von vornherein zugesetzte Überschuß an Permanganat $\frac{5\,b}{a}$ ccm. Zieht man diese von dem Gesamtvolum des zugesetzten Permanganats ab, so bleibt das richtige Volum Permanganat übrig, welches zur Oxydation des vorhandenen Manganosalzes nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 3\,MnCl_2 + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + 2\,KCl + 4\,HCl$$

verbraucht worden ist, und da man den genauen Gehalt der Permanganatlösung an Permanganat (durch Einstellung mit Natriumoxalat oder Eisen) ermittelt hatte, so läßt sich der genaue Gehalt an Mangan, das in Form von Manganosalz vorhanden war, berechnen; denn es sei nochmals hervorgehoben, daß unter den beschriebenen Versuchsbedingungen der Mangansuperoxydniederschlag in reinem Zustande ausfällt. Was die Methode noch an empirischem Charakter besitzt, ist die Bestimmung des Wirkungswertes der Arsenitlösung.

Einfluß von Fluoriden auf die Mangantitration mittels Permanganat. — Erich Müller und P. Koppe[1]) haben gefunden, daß die Volhardsche Methode zu niedrige Resultate gibt, wenn die angesäuerte Manganolösung Fluorid, z. B. Kaliumfluorid oder Flußsäure enthält. Die Erklärung hierfür liegt in folgenden Tatsachen.

Während die Umsetzung zwischen Permanganat und Manganosalz in schwach salpetersaurer Lösung (s. Volhard-Wolffs Methode S. 336) bis zur Bildung von Mangansuperoxyd verläuft nach der Gleichung:

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2SO_4 \quad (1)$$

oder $2\,MnO_4' + 3\,Mn^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + 4\,H^{\cdot}$,

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 68, 160 (1910).

bildet sich bei Zusatz von Flußsäure nur Manganisalz nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 8\,MnSO_4 + 30\,HF = 10\,MnF_3 + K_2SO_4 + 7\,H_2SO_4 + 8\,H_2O, \quad (2)$$

$$\text{oder}\ 2\,MnO'_4 + 8\,Mn^{\cdot\cdot} + 16\,H^{\cdot} = 10\,MnF_3 + 8\,H_2O,$$

und das Manganifluorid, MnF_3, bildet mit überschüssigem KF oder mit überschüssigem HF und dem K des $KMnO_4$ das komplexe Salz $2\,KF, MnF_3$, Kaliummanganifluorid. Wenn die Reaktion nach Gleichung (2) vollständig verliefe, so würde die gleiche Menge $KMnO_4$, die nach Gleichung (1) (ohne HF) $3\,Mn^{\cdot\cdot}$ entspricht, in Gegenwart von HF $8\,Mn^{\cdot\cdot}$ entsprechen. Die Versuche haben gezeigt, daß die Reaktion nach Gleichung (2) nicht vollständig verläuft, daß sich also ein Gleichgewichtszustand einstellt; sie haben jedoch mit Sicherheit ergeben, daß die Titration des Mangans nach Volhard-Wolff, in Gegenwart von Flußsäure oder Fluorkalium zu niedrige Resultate gibt.

Wenn nun diese Versuchsbedingungen bei der Mangantitration wohl kaum vorkommen, so kann es doch in anderen Fällen nützlich sein, das Gesagte zu berücksichtigen. Es ist von verschiedener Seite empfohlen worden, bei der Titration von Ferrosalz mit Permanganat der Lösung Flußsäure zuzusetzen; hierdurch wird, ähnlich wie durch den Zusatz von Phosphorsäure (S. 326), der gelbliche Farbenton aufgehoben, den die Lösung infolge Bildung von Ferrisalz annimmt, und die Rosafärbung, welche die Endreaktion bildet, tritt deutlicher hervor. Hierbei tritt, nach den genannten Autoren, die Erscheinung auf, daß in Gegenwart von größeren Mengen Flußsäure und von viel Manganosalz die Rosafärbung nach vollständiger Oxydation des Ferroeisens immer wieder abblaßt, und diese Erscheinung ist der nunmehr einsetzenden, durch Gleichung (2) dargestellten Reaktion des überschüssigen Permanganats auf das Manganosalz in Gegenwart von Flußsäure zuzuschreiben; sie bringt es mit sich, daß bei Titration in der Wärme keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden können.

Titration von Oxalsäure, Oxalaten und Calcium mittels Permanganat.

Zur Titration der Oxalsäure verfährt man wie bei der Titerstellung des Permanganats mit Oxalsäure oder Natriumoxalat; man löst eine abgewogene Menge in Wasser, erwärmt, nicht über 70°, säuert stark mit Schwefelsäure an und titriert bis zum Auftreten der Rotfärbung. Was die passende Einwage und die anzuwendenden Flüssigkeitsvolume anlangt, so kann man 0,15 bis 0,6 g Oxalsäure abwägen und die Volume so bemessen, daß auf 0,15 g Oxalsäure etwa 200 ccm Wasser und 40 ccm Schwefelsäure (1 : 4) kommen. Der Verlauf der Titration ist S. 316 beschrieben. Will man den zur Hervorbringung der Endreaktion erforderlichen geringen Überschuß von Permanganat in Rechnung ziehen, so kann man, wie bei allen Titrationen mit Permanganat, auf zweierlei Weise verfahren; entweder man fügt zu einem gleichen Volum der Mischung von Wasser und Schwefelsäure, wie es bei der Titration angewandt wird, Permanganat aus der Bürette, bis die gewollte Rotfärbung erreicht ist, und zieht das hierbei verbrauchte geringe Volum Permanganat von dem bei der Titration verbrauchten ab. Dieses Verfahren ist sehr genau; um so mehr, als man die gerötete Schwefelsäuremischung stehen lassen und ihren Farbenton mit dem der Endreaktion vergleichen kann; oder man erteilt der Schwefelsäuremischung selbst, ehe man die Oxalsäure darin auflöst, durch ungemessenen Zusatz von Permanganat die gewünschte Rotfärbung, löst die Oxalsäure in der Mischung auf und titriert bis zum Wiedererscheinen derselben Rotfärbung, wobei dann kein Abzug nötig ist.

Der der Berechnung zugrunde zu legende Titer des Permanganats kann, wie S. 300ff. erwähnt, normal (oder zehntelnormal), empirisch oder ganz beliebig sein. Normale Lösungen werden wegen ihrer Veränderlichkeit selten zur Verfügung stehen. In Eisenhüttenlaboratorien sind empirische Lösungen gebräuchlich, von welchen 1 ccm 0,01 g Eisen

entspricht; ganz beliebige Titer wurden früher meist in Eisenwert ausgedrückt. Ist die Lösung normal, so weiß man, nach S. 301, daß 1 ccm 0,031606 g $KnMnO_4$ enthält, und aus der Gleichung:

$$\underset{316{,}06}{2\,KnMnO_4} + \underset{630{,}30}{5\,(H_2C_2O_4 + 2\,H_2O)} \ldots\ldots \quad (S.\ 316)$$

ergibt sich die Proportion:

$$\underset{KMnO_4}{316{,}06} : \underset{Oxalsäure}{630{,}3} = 0{,}031606 : x, \quad (1) \text{ woraus } x = 0{,}06303,$$

so daß also 1 ccm n-$KMnO_4$ 0,06303 g Oxalsäure entspricht.

Ist der Titer empirisch, entspricht also 1 ccm $KMnO_4$ genau 0,01 g Fe, so ergibt sich aus der vorstehenden Gleichung und der folgenden:

$$2\,KMnO_4 + \underset{558{,}5}{10\,Fe} \ldots\ldots \quad (S.\ 300),$$

die Proportion:

$$\underset{Fe}{558{,}5} : \underset{Oxalsäure}{630{,}3} = 0{,}01 : x, \quad (2) \quad \text{woraus} \quad x = 0{,}011285,$$

so daß also 1 ccm dieser Permanganatlösung 0,011285 g $(H_2C_2O_4 + 2\,H_2O)$ entspricht.

Hat die Permanganatlösung einen beliebigen Titer, der z. B. in Eisen ausgedrückt ist, so daß also 1 ccm T_{Fe} g Eisen entspricht, so ergibt sich aus der Proportion:

$$\underset{Fe}{558{,}5} : \underset{Oxalsäure}{630{,}3} = T_{Fe} : x, \text{ woraus } x = 1{,}1285\ T_{Fe},$$

daß der Eisentiter mit 1,1285 zu multiplizieren ist, um den Oxalsäuretiter zu geben.

In Wasser lösliche Oxalate (es sind dies die sauren und neutralen Alkalioxalate) werden titriert wie das Natriumoxalat bei der Titerstellung des Permanganats (S. 318). Die Berechnung gründet sich natürlich auf das Molekulargewicht des betreffenden Salzes.

In Wasser nicht, aber in Säuren lösliche Oxalate, werden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Diese Säure ist immer vorzuziehen, obgleich Salzsäure, wie S. 292 erwähnt, die Titration in Abwesenheit von Eisen nicht stört. Von den unlöslichen Oxalaten kommt nur das Calciumsalz in betracht, und zwar behufs Bestimmung von Calcium. Man fällt die heiße, schwach ammoniakalische Lösung eines Calciumsalzes mit einer anfangs tropfenweise zuzusetzenden Lösung von Ammoniumoxalat, läßt das Gefäß mindestens 6 Stunden in der Wärme stehen, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, und gießt die klare Lösung durch ein Filter. Das Auswaschen geschieht bei der Gewichtsanalyse, wenn man große Genauigkeit erzielen will, mit verdünnter Ammoniumoxalatlösung, weil das Calciumoxalat darin praktisch unlöslich ist. Benutzt man diese Waschflüssigkeit im vorliegenden Falle für die ersten Waschungen, so muß zuletzt doch mit Wasser nachgewaschen werden, bis alles Ammoniumoxalat entfernt ist[1]). Man spritzt den Niederschlag in das Becherglas zurück, wäscht das Filter mit verdünnter Schwefelsäure nach und fügt etwa 500 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Die auf etwa 70° erwärmte Lösung wird mit Permanganat titriert, wobei das ungelöste Calciumsulfat die Endreaktion nicht stört.

Nach der Gleichung:

$$\underset{2\,.\,158{,}03}{2\,KMnO_4} + \underset{5\,.\,40{,}09\,Ca}{5\,CaC_2O_4} + 8\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,CaSO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

entsprechen 316,06 g $KMnO_4$ 200,45 g Ca.

Von einer normalen Permanganatlösung (31,606 g in 1000 ccm) entspricht daher 1 ccm 0,020045 g Ca.

---

1) Nach T. W. Richards (Zeitschr. f. anorgan. Chemie 28, 85 (1901)) lösen 100 ccm Wasser bei 95° 0,0014 g, bei 50° 0,000955 g, bei 25° 0,00068 g Calciumoxalat.



Besitzt die Permanganatlösung den Eisentiter T_{Fe}, so ergibt sich aus den Gleichungen:

$$2\,KMnO_4 + \underset{5\,.\,40{,}09\,Ca}{5\,CaC_2O_4} + \ldots.$$

$$2\,KMnO_4 + \underset{10\,.\,55{,}85\,Fe}{10\,FeSO_4} + \ldots.,$$

daß 558,5 g Fe 200,45 g Ca entsprechen, und hieraus die Proportion:

$$\overset{Fe}{2\,.\,55{,}85} : \overset{Ca}{40{,}09} = T_{Fe} : x, \quad \text{woraus} \quad x = \frac{40{,}09}{111{,}7} T_{Fe},$$ mit

anderen Worten: der Eisentiter mit 0,3589 multipliziert gibt den Calciumtiter.

Die vorhin beschriebene direkte Titration des Calciumoxalats ist, wie in den meisten Fällen einer Restmethode vorzuziehen. Will man aus irgend einem Grunde die Restmethode ausführen, so fällt man die ammoniakalische Calciumlösung mit einer gemessenen Menge Ammoniumoxalatlösung im Überschuß, füllt zu einem bestimmten Volum, etwa 1 Liter, auf und filtriert nach der genannten Zeit einen aliquoten Teil der klaren Lösung ab. In dieser mit Schwefelsäure versetzten und erwärmten Lösung titriert man den Überschuß des Ammoniumoxalats mit Permanganat zurück; bestimmt man durch Titration den Gehalt an Oxalsäure in der Ammoniumoxalatlösung, von welcher man zugesetzt hat, so ergibt sich aus den beiden Titrationen die Menge Oxalsäure, die an Calcium gebunden ausgefallen ist, und hieraus die Menge Calcium. Bei dieser Methode fällt das Auswaschen des Niederschlages fort. Die vorhandene Salzsäure stört nicht, weil kein Eisen zugegen ist (vgl. S. 292); außerdem ist ihre Verdünnung sehr groß. Einige fügen dennoch etwas Manganosulfatlösung hinzu (S. 326) aber ohne Phosphorsäurezusatz.

Titration der Ferrocyanide mittels Permanganat nach E. de Haen[1]).

Die Methode beruht auf der Überführung von Kaliumferrocyanid in Kaliumferricyanid durch Permanganat in saurer Lösung nach folgender Gleichung:

$$\underset{2\,.\,158{,}03}{2\,KMnO_4} + \underset{10\,.\,368{,}31}{10\,K_4Fe(CN)_6} + 8\,H_2SO_4 = 10\,K_3Fe(CN)_6 + 6\,K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O, \qquad (1)$$

Der Sauerstoffverbrauch bei der Oxydation ergibt sich aus dem vereinfachten Schema:

$$2\,H_4Fe(CN)_6 + O = 2\,H_3(CN)_6 + H_2O.$$

Die Methode ist in allgemeinem Gebrauch, obgleich sie von jeher als wenig genau bezeichnet wurde, weil die Endreaktion nicht scharf ist. Nach der allgemeinen Vorschrift säuert man die Lösung des Kaliumferrocyanids mit Schwefelsäure stark an, wobei die Lösung sich milchig trübt (aber nicht immer), und einen Stich ins Blaue annimmt, und titriert dann mit Permanganat. Die rote Farbe des Permanganats verschwindet, und die gelbe Farbe des gebildeten Kaliumferricyanids bildet mit der erwähnten bläulichen einen gelblichgrünen Ton; zuletzt wird die Lösung fast rein grün und nimmt, bei einem geringen Überschuß von Permanganat eine rötliche Färbung an, aber nicht das reine Rosa, das sonst die Endreaktion bildet. Die Trübung und der nicht scharfe Umschlag in die gewohnte Farbe der Endreaktion sind die Ursachen der Unsicherheit in den Resultaten. B. Grützner[2]) fand, daß die Trübung aus Kaliummanganoferrocyanid, $K_2MnFe(CN)_6$, besteht, und E. Müller und O. Diefenthäler[3]) haben gezeigt, daß, wenn man die Bildung dieser Trübung durch richtige Verdünnung und Säurekonzentration vermeidet, genaue Re-

1) Ann. d. Chem. **90**, 160 (1854).

2) Archiv d. Pharmazie **240**, 69 (1902).

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **67**, 418 (1910).

sultate erhalten werden. Die genannten Autoren empfehlen, die Titration wie folgt auszuführen:

Man löst ca. 1 g des Ferrocyanids in einem Glaskolben in 150 bis 200 ccm Wasser oder verdünnt eine vorliegende Lösung entsprechend und gibt 20 ccm Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 4 Vol. H_2O)[1]) hinzu und titriert mit $^1/_{20}$ normaler Permanganatlösung (1,5803 g $KMnO_4$ im Liter) bis zum Farbenumschlag gelbgrün in gelbrot.

Die Permanganatlösung braucht natürlich nur annähernd $^1/_{20}$ n zu sein; sie braucht auch nicht gegen reines Kaliumferrocyanid eingestellt zu werden, wie dies früher empfohlen wurde, um, in anbetracht der Unsicherheit bei der Endreaktion, Titerstellung und Titration unter gleichen Versuchsbedingungen ausführen zu können.

Aus der Gleichung (1) (S. 366) ergibt sich, daß 1 ccm $^1/_{20}$ n-$KMnO_4$ 0,018415 g $K_4Fe(CN)_6$ entspricht, nach der Proportion:

$$\begin{matrix} KMnO_4 & K_4Fe(CN)_6 \\ 316{,}06 : & 3683{,}1 \end{matrix} = \frac{31{,}606}{20 \,.\, 1000} : x, \quad \text{woraus } x = 0{,}018415.$$

Kennt man den Eisentiter T_{Fe} der Permanganatlösung, so ergibt sich aus den Gleichungen:

$$2\,KMnO_4 + \underset{10\,.\,368{,}31}{10\,K_4Fe(CN)_6} + \ldots . \quad (S. 366) \qquad (1)$$

$$2\,KMnO_4 + \underset{10\,.\,55{,}85\ Fe}{10\,.\,FeSO_4} + \ldots . \quad (S. 300) \qquad (2)$$

die Proportion:

$$\begin{matrix} g\ Fe & K_4Fe(CN)_6 \\ 55{,}85 : & 368{,}31 \end{matrix} = T_{Fe} : x, \quad \text{woraus } x = 6{,}594\ T_{Fe},$$

d. h. der Eisentiter der Permanganatlösung multipliziert mit 6,594 gibt den Kaliumferrocyanidtiter. Soll das Resultat

1) Die im Original S. 436 enthaltene Angabe „Mol." ist nach einer freundlichen Privatmitteilung von Prof. Müller ein Druckfehler.

in krystallisiertem Salz angegeben werden, so ist zu berücksichtigen, daß 368,31 g $K_4Fe(CN)_6$ 422,37 g ($K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O$) entsprechen.

Eine jodometrische Bestimmung des Kaliumferro- und -ferricyanids s. im Abschnitt Jodometrie.

Titration der Ferricyanide mittels Permanganat.

Man reduziert das Ferricyanid in Lösung zu Ferrocyanid und titriert dieses wie vorhin. Die Reduktion wird am einfachsten durch Ferrosulfat in der alkalischen Lösung des Ferricyanids bewerkstelligt; sie verläuft nach folgendem Schema:

$$K_3Fe(CN)_6 + 3\,KOH + FeSO_4 = K_4Fe(CN)_6 + K_2SO_4 + Fe(OH)_3$$

oder $Fe(CN)_6''' + 3\,OH' + Fe^{\cdot\cdot} = Fe(CN)_6'''' + Fe(OH)_3$.

2 bis 4 g Kaliumferricyanid werden in 200 ccm Wasser gelöst und mit Kalilauge stark alkalisch gemacht. Zur siedenden Lösung fügt man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Eisenvitriol. Hierbei fällt zunächst, nach der Gleichung, gelbbraunes Ferrihydroxyd aus; wenn aber alles Ferricyanid reduziert ist, fällt die Kalilauge aus dem überschüssig zugesetzten Ferrosulfat Ferrohydroxyd, das sich mit dem Ferrihydroxyd zu schwarzem Ferro-Ferrihydroxyd verbindet:

$$Fe(OH)_2 + 2\,Fe(OH)_3 = Fe_3(OH)_4.$$

Das Auftreten der dunkelen Farbe des Niederschlages bedeutet das Ende der Reduktion. Man kühlt ab, füllt auf 500 ccm auf und filtriert zwei Proben von je 100 ccm ab, die nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat titriert werden, nach S. 366.

Nach Zusatz der Ferrosulfatlösung muß die Lösung noch alkalisch sein. Es empfiehlt sich auch, die zu benutzende Kalilauge und Ferrosulfatlösung in der Weise zu prüfen, daß man eine Probe der Ferrolösung mit Kalilauge im Über-

schuß versetzt, kocht, filtriert und das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat auf Permanganatverbrauch untersucht.

Aus der Proportion:

$$\begin{array}{ccc} K_4Fe(CN)_6 & K_3Fe(CN)_6 & \\ 368,31 \quad : & 329,21 & = 1 : x, \text{ woraus } x = 0,8938, \end{array}$$

ergibt sich, daß man durch Multiplikation der durch Titration gefundenen Menge $K_4Fe(CN)_6$ mit 0,8938 die entsprechende Menge $K_3Fe(CN)_6$ erhält.

Unlösliche Ferrocyanide, unter welchen das Berlinerblau das wichtigste ist, können zwar durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge in lösliche Ferrocyanide umgewandelt werden, wobei sich beim Berlinerblau Ferrihydroxyd abscheidet:

$$Fe_4(FeCy_6)_3 + 12\,KOH = 3\,K_4FeCy_6 + 4\,Fe(OH)_3.$$

Wenn man indes die vom Niederschlage getrennte Kaliumferrocyanidlösung, nach dem Ansäuern, mit Permanganat titriert (S. 366), so gibt die Berechnung ungenaue Werte für Berlinerblau, weil der Farbstoff selten frei ist von reduzierenden Bestandteilen (Kaliumferrocyanid u. a.). Die Technik bedient sich daher anderer Methoden, gewöhnlich der Methode von Bohlig-Knublauch, die auf Titration des Ferrocyanides mit Kupfersulfat beruht (Fällungsanalyse); sie ist ausführlich beschrieben in A. Classens Ausgewählten Methoden II.

Titration des Baryumsuperoxyds.

Eine indirekte Bestimmung beruht nach G. Kassner[1]) darauf, das Superoxyd mit überschüssigem Kaliumferricyanid und Wasser zu verreiben, wobei unter Sauerstoffentwicklung eine dem Superoxyd entsprechende Menge Ferrocyanid gebildet wird, und dieses mit Permanganat zu titrieren. Man verreibt etwa 0,2 g Baryumsuperoxyd mit Wasser, spült das Gemisch in ein Becherglas, gibt etwa

1) Arch. d. Pharm. 228, 432 (1890).

die fünffache Menge chemisch reines Kaliumferricyanid in Krystallen hinzu und erwärmt gelinde, bis keine Sauerstoffbläschen mehr auftreten, die Reaktion also beendigt ist, nach der Gleichung:

$$2\,K_3Fe(CN)_6 + BaO_2 = K_6Ba[Fe(CN)_6]_2 + O_2.$$

Es bildet sich hiernach Kaliumbaryumferrocyanid; das Salz ist löslich, allein die Flüssigkeit bleibt von beigemengtem Baryumcarbonat trübe. War nicht genügend Kaliumferricyanid hinzugefügt worden, so wird die Lösung farblos; ein geringer Überschuß davon muß natürlich vorhanden sein. Man verdünnt stark mit Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und titriert mit Permanganat bis zur Rosafärbung.

Aus der Gleichung (1) (S. 366):

$$\underset{316,06}{2\,KMnO_4} + 10\,K_4Fe(CN)_6 + \ldots\ldots = 10\,K_3Fe(CN)_6 + \ldots$$

und der obigen Gleichung:

$$10\,K_3Fe(CN)_6 + \underset{5\,.\,169,37}{5\,BaO_2} = \ldots\ldots$$

ergibt sich:

$$\begin{array}{cccc} g\ KMnO_4 & g\ BaO_2 & 1\ ccm\ ^1/_{10}\ n\text{-}KMnO_4 & \\ 316,06 & : 5\,.\,169,37 = & \dfrac{31,606}{10\,.\,1000} & : x,\ \text{woraus} \end{array}$$

$$x = 0,00847,$$

d. h. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ zeigt 0,00847 g BaO_2 an.

Hat man keine genau $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$-lösung, sondern eine Lösung von bekanntem Eisentiter (1 ccm $= T_{Fe}$ g Eisen), so zieht man noch die Gleichung (S. 300) heran:

$$\underset{316,06}{2\,KMnO_4} + \underset{10\,.\,55,86}{10\,Fe} \ldots\ldots\ldots\ldots$$

Aus dieser und den vorstehenden Gleichungen ergibt sich die Proportion:

$$\begin{array}{ll} \text{g Fe} & \text{g BaO}_2 \\ 10 \cdot 55{,}85 : 5 \cdot 169{,}37 = T_{Fe} : x, & \text{woraus } x = 1{,}516\ T_{Fe} \end{array}$$

d. h. der Eisentiter, mit 1,516 multipliziert, gibt den Baryumsuperoxydtiter.

Die Methode eignet sich besonders zur Wertbestimmung von rohem Baryumsuperoxyd, dessen Gehalt an oxydierbaren Stoffen die direkte Titration mit Permanganat ungenau macht. Man bringt die Mischung von Superoxyd, Wasser und Ferricyanid in einem Meßkolben auf ein bestimmtes Volum, läßt die Trübung sich absetzen und titriert einen aliquoten Teil der Lösung.

Titration der salpetrigen Säure mittels Permanganat.

Es kommt hauptsächlich in betracht die Bestimmung in Nitriten und in der Nitrosylschwefelsäure. Was die Bestimmung von Stickstofftrioxyd N_2O_3 in Gasgemischen, z. B. in Kammergasen, anlangt, so muß daran erinnert werden, daß unter gewöhnlichen Umständen Stickstofftrioxyd als solches nicht oder höchstens spurenweise im gasförmigen Zustande vorkommt, weil die bei tiefer Temperatur verflüssigte Substanz (erhalten z. B. durch Zersetzung von Natriumnitrit durch Schwefelsäure und Abkühlung) schon bei — 2° in Stickstoffoxyd und Stickstoffperoxyd zu dissoziieren beginnt:

$$2\,N_2O_3 \rightleftarrows 2\,NO + N_2O_4.$$

G. Lunge hält es daher für ein vergebliches Unternehmen, N_2O_3 als solches in Gasen bestimmen zu wollen. Bringt man aber ein Gasgemisch, das die beiden Komponenten enthält, in Berührung mit Reagenzien, namentlich mit konzentrierter Schwefelsäure, so verhält sich das Gemisch so, wie N_2O_3 sich als Gas verhalten würde[1]). Leitet man das Gasgemisch in Schwefelsäure, die wenigstens das

1) G. Lunge u. G. Porschnew, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 7, 209 (1894).

spez. Gew. 1,702 besitzt, so bildet sich Nitrosylschwefelsäure $SO_2(OH)NO_2$ (auch Nitrosulfonsäure genannt):

$$2\,H_2SO_4 + N_2O_3 = 2\,SO_2(OH)NO_2 + H_2O.$$

In dieser, in der nitrosen Schwefelsäure enthaltenen Verbindung wird die salpetrige Säure, wie weiter unten beschrieben, bestimmt.

Bei der Oxydation der salpetrigen Säure durch Permanganat wird Salpetersäure gebildet nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 5\,HNO_2 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,HNO_3 + 3\,H_2O, \quad (1)$$

und die Endreaktion ist, wie immer, das Auftreten der Rosafärbung.

Wenn man indes die Lösung eines Nitrits mit Schwefelsäure ansäuert, so bleibt die nach der Gleichung:

$$2\,NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HNO_2$$

entstandene salpetrige Säure nicht unzersetzt in der Lösung; sie zerfällt zum Teil nach der Gleichung:

$$6\,HNO_2 = 4\,NO + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O,$$

selbst in stark verdünnter und ganz schwach angesäuerter Lösung, und Stickstoffoxyd entweicht, wie man an dem Geruch des daraus nach der Gleichung:

$$2\,NO + O_2 = N_2O_4$$

gebildeten Stickstoffperoxyds erkennt. Neben diesem Verlust besteht eine zweite Fehlerquelle darin, daß die letzten geringen Mengen salpetriger Säure nur sehr langsam vom Permanganat oxydiert werden, wodurch die Endreaktion undeutlich wird.

Diese Übelstände werden vermieden, wenn man, wie G. Lunge[1]) empfiehlt, die umgekehrte Titration anwendet. Man bringt die Lösung des Nitrits in die Bürette und läßt

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 629.

sie in ein gemessenes Volum auf 40 bis 50° erwärmter Permanganatlösung fließen, die mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt ist, daß sie bis zum Ende der Titration sauer bleibt. Auf diese Weise trifft die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure sofort mit überschüssigem Permanganat zusammen, so daß auch das Stickstoffoxyd, ehe es aus der Lösung entweichen kann, zu Salpetersäure oxydiert wird, nach der Gleichung:

$$6\,KMnO_4 + 10\,NO + 9\,H_2SO_4 = 10\,HNO_3 + 3\,K_2SO_4 + 6\,MnSO_4 + 4\,H_2O.$$

Zur Ausführung der Methode säuert man 20 ccm einer annähernd halbnormalen Permanganatlösung mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmt auf etwa 40° und läßt die Lösung von 1 g des zu untersuchenden Natriumnitrits aus einer Bürette unter fortwährendem Umrühren hinzufließen, zuletzt Tropfen für Tropfen, bis Entfärbung eintritt.

Setzt man in die Gleichung (1) S. 372 $NaNO_2$ ein, so lautet sie:

$$\underset{\substack{4\,.\,158{,}03 \\ 2\,.\,316{,}06}}{4\,KMnO_4} + \underset{10\,.\,69{,}01}{10\,NaNO_2} + 11\,H_2SO_4 = 2\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + 5\,Na_2SO_4 + 10\,HNO_3 + 6\,H_2O.$$

Benutzt man eine genau halbnormale Permanganatlösung, von welcher 1 ccm $\frac{31{,}606}{2\,.\,1000}$ g $KMnO_4$ enthält, so ergibt sich aus der vorstehenden Gleichung die Proportion:

$$\overset{KMnO_4}{2\,.\,316{,}06} : \overset{NaNO_2}{690{,}1} = \frac{31{,}606}{2\,.\,1000} : x, \text{ woraus } x = 0{,}01725,$$

d. h. 1 ccm $^1/_2$ n-$KMnO_4$ entspricht 0,01725 g $NaNO_2$.

Die Versuchsbedingungen können, unbeschadet der Genauigkeit, auch in der Weise abgeändert werden, daß man 40 ccm $^1/_2$ n-$KMnO_4$ und eine 2prozentige Natriumnitritlösung anwendet, oder auch 80 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ und 1prozentige oder 2prozentige Nitritlösung.

Die Lungesche Methode ist im allgemeinen Gebrauch, namentlich als Schiedsanalyse. Eine andere in Farbenfabriken benutzte Methode zur Nitritbestimmung ist am Schluß des Abschnitts „Oxydationsanalysen" beschrieben (S. 446).

Titration der Nitrosylschwefelsäure, $SO_2(OH)NO_2$. Die aus dem Gay-Lussac-Turm der Schwefelsäurefabriken stammende, Nitrose genannte Säure, ist Schwefelsäure, die mehr oder weniger Nitrosylschwefelsäure enthält. Diese Verbindung bildet sich durch Auflösen der in den austretenden Kammergasen enthaltenen Stickstoffperoxyddämpfe in der konzentrierten Schwefelsäure; dabei entsteht auch Salpetersäure nach der Gleichung:

$$N_2O_4 + SO_2(OH)_2 = SO_2(OH)NO_2 + HNO_3.$$

Bei der Analyse der Nitrose mittels des Nitrometers wird der Gesamtstickstoff, also die Summe des in der Nitrosylschwefelsäure enthaltenen Stickstoffs und des Stickstoffs der Salpetersäure, bestimmt, und zwar in Form von Stickstoffoxyd. Den in der Nitrosylschwefelsäure enthaltenen Stickstoff, der darin in Form von gebundener salpetriger Säure enthalten ist, bestimmt man durch Titration mit Kaliumpermanganat; die Oxydation verläuft in derselben Weise wie die der freien salpetrigen Säure (S. 372):

$$\underset{2\,.\,158{,}03}{2\,KMnO_4} + \underset{{}^5/_2\,76{,}02\,N_2O_3}{5\,SO_2(OH)NO_2} + 2\,H_2O = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4$$
$$5\,HNO_3 + 2\,H_2SO_4.$$

Man mißt je nach dem Gehalt der nitrosen Schwefelsäure an salpetriger Säure ein größeres oder geringeres Volum (50 bis 5 ccm) $^1/_2$ n-$KMnO_4$ ab, verdünnt mit der fünffachen Menge Wasser von 30 bis 40° und läßt die Nitrose aus der Bürette (nicht umgekehrt, vgl. S. 372)[1]) unter Umschütteln in die Permanganatlösung fließen, bis die rote Farbe eben verschwunden ist. Bei der angegebenen Tem-

1) G. Lunge, Ber. d. deutschen chem. Ges. 10, 1075 (1877).



peratur verläuft die Reaktion schneller als bei gewöhnlicher; bei zu hoher Temperatur oder zu großer Konzentration scheidet sich vorübergehend Mangansuperoxyd aus.

Da 1 ccm $^1/_2$ n-$KMnO_4$ $\frac{31,606}{2 . 1000}$ g $KMnO_4$ enthält, so ergibt sich aus der obigen Gleichung die Proportion:

$$\begin{array}{l} KMnO_4 \quad\quad N_2O_3 \\ 316,06 : {}^5/_2 . 76,02 = \frac{31.606}{2 . 1000} : x, \text{ woraus } x = 0,0095, \end{array}$$

d. h. 1 ccm $^1/_2$ n-$KMnO_4$ entspricht 0,0095 g N_2O_3.

Werden V ccm $^1/_2$ n-$KMnO_4$ abgemessen und C ccm Nitrose verbraucht, so ergibt sich der Gehalt an N_2O_3 in 1 Liter Nitrose aus der Proportion:

$C : 0,0095\ V = 1000 : x$, woraus $x = \frac{9,5\ V}{C}$ g N_2O_3 in 1 l Nitrose.

Titration des Stickstoffoxyds mit Permanganat.

Leitet man Stickstoffoxyd in eine angesäuerte Lösung von Permanganat, so wird es zu Salpetersäure oxydiert nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} 6\,KMnO_4 + \quad 10\,NO \quad + 9\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 6\,MnSO_4 \\ 3 . 316,06 \quad\; 10 . 30,01 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad + 10\,HNO_3 + 4\,H_2O. \end{array} \qquad (1)$$

Zur Bestimmung des Stickstoffoxyds in den aus dem Gay-Lussac-Turm austretenden Gasen der Bleikammern in den Schwefelsäurefabriken saugt man die Gase mittels eines geeichten Aspirators zuerst durch einige mit Natronlauge gefüllte Waschflaschen, wodurch sie von Schwefeldioxyd und salpetriger Säure, die auf Permanganat einwirken würden, befreit werden. Die Gase gehen danach durch einen mit 30 ccm $^1/_2$ n-$KMnO_4$ gefüllten Absorptionsapparat; die Permanganatlösung muß mit 1 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,25) angesäuert werden, damit sich kein Mangan-

dioxyd ausscheidet. Als wirksamste Absorptionsapparate empfiehlt G. Lunge[1]) das Zehnkugelrohr und das Glasperlenrohr; das Winklersche Schlangenrohr absorbiert nicht ganz so vollständig. Den Wasserabfluß reguliert man so, daß in 24 Stunden wenigstens $^1/_2$ cbm Wasser aus dem Aspirator fließt. Nach dieser Zeit entleert man den Absorptionsapparat in ein Becherglas und versetzt mit 50 ccm einer Ferrolösung, die im Liter 100 g reinen Eisenvitriol und 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthält. Die Lösung enthält jetzt einen Überschuß an Ferrosalz, den man mit $^1/_2$ n-$KMnO_4$ zurücktitriert. Vermischt man anderseits 30 ccm $^1/_2$ n-$KMnO_4$ mit 50 ccm der Ferrolösung, titriert den Ferroüberschuß mit Permanganat zurück und verbraucht hierzu C ccm Permanganat, so kann man setzen:

$$\overbrace{30 + C}^{KMnO_4} = \overset{\text{Fe-lösung}}{50} \qquad (2)$$

Von den 30 ccm Permanganat im Absorptionsapparat wurden durch das Stickoxyd beim Versuch D ccm verbraucht; erfordert die Titration noch C′ ccm Permanganat, so kann man setzen:

$$\overbrace{(30 - D) + C'}^{KMnO_4} = 50. \qquad (3)$$

Durch Subtraktion (3) — (2) ergibt sich $D = C' - C$, d. h. die Differenz der bei den zwei Titrationen verbrauchten Volume Permanganat ergibt das Volum $^1/_2$ n-$KMnO_4$, welches dem oxydierten Stickstoffoxyd entspricht. Aus der Gleichung (1) und dem Gehalt der Permanganatlösung (1 ccm $^1/_2$ n-$KMnO_4$ enthält $\frac{31,606}{2 \,.\, 1000}$ g $KMnO_4$) ergibt sich daher die Proportion:

$$\overset{KMnO_4}{3 \,.\, 316,06} : \overset{NO}{10 \,.\, 30,01} = (C' - C)\,\frac{31,606}{2 \,.\, 1000} : x,$$

woraus $x = (C' - C)\ 0,005$ g NO.

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1890, 567; s. auch Chem. Ind. 1881, 345.



Zur Umrechnung des Gewichtes Stickstoffoxyd auf Gewicht Stickstoff dient die Proportion:

g NO g N
30,01 : 14,01 = (C′ — C) 0,005 : x, woraus x = (C′ — C) 0,00233 g N.

Diese Gewichtsmenge Stickstoff war also in dem vom Aspirator angezeigten Gasvolum enthalten.

Titration des Stickstoffperoxyds mit Permanganat.

Das Stickstoffperoxyd kommt in der hochprozentigen Salpetersäure des Handels vor, und seine Bestimmung ist in doppelter Hinsicht wichtig, erstens, weil seine Gegenwart das spezifische Gewicht der Salpetersäure erheblich erhöht. Will man daher den Gehalt einer Säure aus dem spezifischen Gewichte bestimmen, so muß eine Korrektur angebracht werden für den Gehalt an Stickstoffperoxyd. G. Lunge und H. Rey haben hierfür Tabellen aufgestellt[1]). Zweitens aber verlangt die moderne Sprengstofftechnik hochprozentige Salpetersäure, die möglichst wenig Stickstoffperoxyd enthält. Die Bestimmung beruht auf der Oxydation mit Permanganat, wobei das Stickstoffperoxyd in Salpetersäure übergeht nach folgender Gleichung:

$$2KMnO_4 + 5N_2O_4 + 2H_2O = 2Mn(NO_3)_2 + 2KNO_3 + 4HNO_3.$$
316,06 5 . 92,02

Man füllt die Salpetersäure in eine enge, in 0,05 ccm eingeteilte Bürette, an der man, wenn nötig mittels Kugelschwimmer, noch 0,01 ccm ablesen kann. Wenn die Säure nach längerem Stehen die an einem genauen Thermometer abzulesende Zimmertemperatur angenommen hat, was sich an der Konstanz ihres Volums in der Bürette zu erkennen gibt, läßt man sie vorsichtig in ein gemessenes Volum auf 40° erwärmter halbnormaler Permanganatlösung (1 ccm

1) Eine auf diese Tabellen bezügliche Polemik zwischen Lunge und F. Winteler s. Chem.-Ztg. 29, 689, 933, 1009, 1072 (1905).

enthält $\frac{31,606}{2 . 1000}$ g $KMnO_4$) einfließen, bis die Rosafärbung verschwunden ist.

Aus der obigen Gleichung und dem Gehalt des $^1/_2$ n-$KMnO_4$ ergibt sich die Proportion:

$$\begin{array}{ccc} \text{g } KMnO_4 & & \text{g } N_2O_4 \\ 316,06 & : & 460,1 \end{array} = \frac{31,606}{2 . 1000} : x, \text{ woraus } x = 0,023,$$

d. h. 1 ccm $^1/_2$ n-$KMnO_4$ entspricht 0,023 g N_2O_4.

Folgendes Beispiel zeigt die Titration des Stickstofftetroxyds in einer Salpetersäure, ferner den Gebrauch der Tabellen zur Korrektion des spezifischen Gewichtes der Säure und zur Bestimmung des Salpetersäuregehaltes.

Eine Salpetersäure hat bei der Zimmertemperatur von 20° das spezifische Gewicht (mit dem Aräometer bestimmt) 1,4994. Bei der Titration werden 5,2 ccm dieser Säure verbraucht, um 10 ccm $^1/_2$ n-$KMnO_4$ zu entfärben. Hieraus ergibt sich der Prozentgehalt an N_2O_4 nach der Proportion:

$$\begin{array}{ccc} \text{g Säure} & & \text{g } N_2O_4 \\ 5,2 . 1,4994 & : & 10 . 0,023 \end{array} = 100 : x, \text{ woraus } x = 2,93\% \ N_2O_4.$$

Die Tabelle III im Anhang aus der die endgültige Korrektion des spezifischen Gewichtes abgelesen werden soll, gilt aber für die Temperatur von 15°. Daher muß das spezifische Gewicht 1,4994 bei 20° zuerst auf 15° umgerechnet werden, wozu die Tabelle II im Anhang dient. Diese Tabelle ist zwar nur für Abweichungen von 15 bis 13° und von 15 bis 17° berechnet, sie gilt indes auch für etwas stärkere Abweichungen z. B. bis 20°. Demnach muß zum spez. Gew. 1,4994 bei 20° noch (20—15) . 0,0016 = 0,008 addiert werden, um das spezifische Gewicht bei 15° zu erhalten, also 1,5074.

Aus der Tabelle III ergibt sich nun, daß für einen Gehalt von 2,93 oder rund 3% N_2O_4, 0,018 vom spezifischen Gewicht der Säure bei 15° abzuziehen ist, um das spezifische Gewicht der Säure zu erhalten, wenn sie frei von N_2O_4 wäre; dieses ist demnach 1,5074 — 0,018 = 1,4894.

Die Tabelle I zeigt endlich, daß dem spezifischen Gewicht 1,4894 (oder dem zunächst liegenden 1,490) ein Gehalt von 89,60% HNO_3 entspricht.

Den Fehler, den man begehen würde, wenn man den Peroxydgehalt vernachlässigen wollte, zeigen folgende Zahlen. Die Salpetersäure hat bei 15°, wie oben gefunden wurde, das spez. Gew. 1,5074, das zwischen den Zahlen 1,507 und 1,508 der Tabelle I liegt. Diesen entsprechen die Gehalte von 97,13 und 97,50% HNO_3. Der Mittelwert $\frac{97,13 + 97,50}{2}$ entspricht 97,31% HNO_3; man würde somit 7,7% HNO_3 zu viel finden.

Bestimmung des Molybdäns und des Phosphors mittels Permanganat.

Die Bestimmung des Molybdäns beruht im allgemeinen darauf, die Oxydationsstufe MoO_3, in die sich alle Molybdänverbindungen leicht überführen lassen, zu einer niedrigeren zu reduzieren und diese durch Titration mit Permanganat wieder zu MoO_3 zu oxydieren. Pisani, der dieses Prinzip i. J. 1864 zuerst benutzte, nahm an, MoO_3 würde durch Zink in schwefelsaurer Lösung glatt zu Mo_2O_3 reduziert. Die von verschiedener Seite gemachten, einander widersprechenden Angaben veranlaßten v. d. Pfordten[1], den Reduktionsprozeß genauer zu untersuchen, und er kam dabei zu folgenden Resultaten. Im allgemeinen wird die Molybdänsäure durch Zink in salzsaurer und in schwefelsaurer Lösung gleich weit reduziert. Reduziert man z. B. Ammoniummolybdatlösung bei Luftabschluß (im Kölbchen mit Kautschukventil) mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt die Reduktion langsam, so daß die sie begleitenden Farbenübergänge leicht zu erkennen sind; die anfangs farblose Lösung wird gelb, grün, rot, dunkelgrün, und nach etwa 2 Stunden dunkel rotbraun. Die letzte

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. 15, 1925 (1882), wo auch die ältere Literatur angegeben ist.

Färbung wird aber nur bei Anwendung sehr kleiner Mengen Substanz erreicht; bei größeren bleibt die Lösung zuletzt grün, ein Zeichen, daß die Reduktion weniger weit fortgeschritten ist als im ersteren Falle. Bei Anwendung verdünnter Salzsäure zeigen sich die gleichen Farbenerscheinungen, nur rascher; auch hierbei ist die Reduktion größerer Mengen unvollständig. Wendet man jedoch konzentrierte Salzsäure an, so lassen sich bis zu 0,4 g Ammoniummolybdat in 15 bis 20 Minuten vollständig reduzieren, wobei die Lösung schließlich nicht rotbraun, sondern gelb, oft mit einem Stich ins Rote, erscheint. Jede der beiden möglichst weit reduzierten Lösungen (der rotbraunen schwefelsauren und der mit konzentrierter Salzsäure erhaltenen gelben) wurde nun auf zweierlei Art titriert, einmal, indem man die Lösung aus dem Kölbchen in eine größere Menge Wasser goß und dann mit Permanganat titrierte, das andere Mal, indem man die Lösung in eine größere gemessene Menge Permanganat goß und den Permanganatüberschuß mit Ferrolösung zurücktitrierte.

Während der Permanganatverbrauch nach dem ersten Titrationsverfahren übereinstimmend (für die rotbraune schwefelsaure und die gelbe salzsaure) der Oxydationsstufe Mo_2O_3 entsprach, ergab die Rechnung aus dem Verbrauch beim zweiten Verfahren die Formel Mo_5O_7. Die Erklärung hierfür ist einfach die: bei dem zweiten Verfahren kommt die reduzierte Molybdänlösung sofort mit einem großen Überschuß von Permanganat in Berührung, sie hat also keine Zeit, sich an der Luft wieder höher zu oxydieren; beim ersten Verfahren dagegen, bei dem die reduzierte Lösung mit Wasser verdünnt und danach allmählich mit Permanganat versetzt wird, findet eine Rückoxydation statt, und zwar, wie die Versuche gezeigt haben, momentan von der Oxydationsstufe Mo_5O_7 (die man als ein Gemenge von $2\,Mo_2O_3 + MoO$ betrachten kann) zum Sesquioxyd Mo_2O_3.

Der Umstand, daß man ohne Vorsichtsmaßregeln zu der wohldefinierten Oxydationsstufe Mo_2O_3 gelangen kann,

gestattet nun, dieses Oxyd zum Ausgangspunkt für die Titration zu machen und die Berechnung darauf zu gründen. Als Säure wird man konzentrierte Salzsäure wählen, weil, wie oben gezeigt wurde, in dieser Lösung größere Mengen Molybdänsäure schnell reduziert werden. Eine schädliche Einwirkung der Salzsäure auf das Permanganat ist nicht zu befürchten, wenn man, wie bei der Eisentitration, Manganosulfat hinzufügt (S. 326). Demgemäß gestaltet sich die Ausführung wie folgt.

Man löst das Molybdat in wenig Wasser, fügt etwa 60 ccm 27prozentige Salzsäure hinzu und 8 bis 10 g Zink in Stangenform und möglichst großen Stücken. Hat das Zink bei der Prüfung Permanganat verbraucht (Eisengehalt, vgl. S. 322). so muß der Verbrauch festgestellt und nach dem Zurückwägen des bei der Reduktion nicht verbrauchten Zinks in Rechnung gezogen werden. Sobald die Lösung die gelbe Farbe angenommen hat, wozu oft ein Erwärmen unnötig ist, kühlt man ab und spült die Lösung in eine Porzellanschale, worin sich Wasser, verdünnte Schwefelsäure und etwa 20 ccm Mangansulfatlösung (200 g krystallisiertes Salz im Liter) befinden. Man läßt sofort aus einer Pipette ein größeres Volum Permanganat zufließen und titriert dann, zuletzt unter starkem Umrühren, bis zum Eintritt der Rosafärbung.

Die Berechnung gründet sich auf folgende Gleichungen:

$$\underset{3\,.\,316{,}06}{6KMnO_4} + 5Mo_2O_3 + 18HCl = 6KCl + 6MnCl_2 + \underset{10\,.\,144}{10MoO_3} + 9H_2O.$$

$$6\,KMnO_4 + \underset{30\,.\,55{,}85\,Fe}{30\,FeSO_4} + \ldots\ldots \quad (S.\ 300)$$

Aus der ersten Gleichung ergibt sich bei Anwendung von $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ (3,1606 g $KMnO_4$ im Liter) die Proportion:

g $KMnO_4$ g MoO_3

$$3\,.\,316{,}06 : 1440 = \frac{3{,}1606}{1000} : x, \text{ woraus } x = 0{,}0048 \text{ g } MoO_3,$$

d. h. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$, zeigt 0,0048 g MoO_3 an.

Benutzt man eine Permanganatlösung von bekanntem Eisentiter T_{Fe}, so ergibt sich aus den beiden Gleichungen die Proportion:

$$\begin{array}{lcl} \text{g Fe} & & \text{g } MoO_3 \\ 30 \,.\, 55{,}85 & : & 1440 \end{array} = T_{Fe} : x, \text{ woraus } x = 0{,}8594\, T_{Fe},$$

d. h. 1 ccm Permanganatlösung, welcher T g Eisen entspricht, entspricht 0,8594 T g MoO_3.

Indirekte Bestimmung von Phosphor mittels Permanganat.

Es lag nahe, die im vorhergehenden beschriebene Methode auf die Bestimmung der Molybdänsäure in dem gelben Phosphormolybdatniederschlage auszudehnen, und aus der Menge der Molybdänsäure die mit ihr in festem Verhältnis stehende Menge der Phosphorsäure zu berechnen. Die Methode erlebte dieselben günstigen und ungünstigen Beurteilungen wie die Molybdänbestimmung selbst, bis v. d. Pfordten[1]) sie durch Anwendung der beschriebenen Verbesserungen auf eine sichere Grundlage stellte. In den deutschen Eisenhüttenlaboratorien fand die Methode anfangs keine Beachtung, während sie in den Vereinigten Staaten und in England mit Erfolg angewandt wurde. Im Jahre 1892 machte die Zeitschrift für analytische Chemie die Methode in der Form bekannt, wie Blair sie als die F. A. Emmertonsche Methode in seinem Buche beschreibt[2]). O. Herting[3]) beschreibt sie in etwas modifizierter Gestalt und erklärt sie für zuverlässiger und genauer als die Wägung des gelben Niederschlages im Filter. Auch A. Ledebur hat die Emmertonsche Methode nach der Beschreibung in der Zeitschrift für analytische Chemie in die 5. Auflage seines Leitfadens[4]) aufgenommen und gibt

1) l. c. S. 1929.

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 31, 71 (1892) nach A. A. Blair, The Chemical Analysis of Iron. 2. Aufl., S. 95.

3) Chem.-Ztg. 21, 138 (1897).

4) Leitf. f. Eisenhütten-Laboratorien, 5. Aufl., 29 (1900).

ihr, der schnelleren Ausführung wegen, den Vorzug vor der gleich genauen Wägung des mit dem Filter getrockneten Niederschlages.

Ausführung nach v. d. Pfordten. — Der auf bekannte Weise erhaltene gelbe Niederschlag von Ammoniumphopshormolybdat $(MoO_3)_{12}PO_4(NH_4)_3$ wird durch Auswaschen mit einer nahezu gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat von überschüssiger Molbydänsäure befreit und in Ammoniak gelöst. Von der auf ein bestimmtes Volum verdünnten Lösung verwendet man zur Reduktion so viel, daß darin höchstens 0,3 g MoO_3 enthalten sind. Die Reduktion mit Zink und Salzsäure sowie die Titration wird genau so ausgeführt, wie S. 381 beschrieben.

Der Berechnung des Phosphors aus der gefundenen Menge MoO_3 liegt die allgemein als richtig angenommene Formel des gelben Niederschlages $(MoO_3)_{12}PO_4(NH_4)_3$ zugrunde, nach welcher also 12 Moleküle MoO_3 oder 12 . 144 g MoO_3 einem Atom oder 31,04 g P entsprechen. Titriert man mit $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$, so ergibt sich aus der Proportion:

$$\overset{MoO_3}{12 \cdot 144} : \overset{P}{31{,}04} = \underset{\text{S. 381}}{0{,}0048} : x, \text{ woraus } x = 0{,}0000862,$$

daß 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ 0,0000862 g Phosphor entspricht.

Titriert man mit einer Permanganatlösung vom Eisentiter T_{Fe}, so ergibt sich aus der Proportion:

$$\overset{MoO_3}{12 \cdot 144} : \overset{P}{31{,}04} = 0{,}8594\ T_{Fe} : x, \text{ woraus } x = 0{,}01543\ T_{Fe},$$

daß 1 ccm Permanganat, welcher T g Eisen entspricht, 0,01543 T g Phosphor anzeigt.

Ausführung nach Emmerton-Blair. — Der gelbe Niederschlag wird mit verdünnter Salpetersäure (1 : 50) gut ausgewaschen und der Trichter alsdann in den Hals eines etwa 500 ccm fassenden Kolbens gehängt, worin sich ungefähr 10 g granuliertes Zink befinden. Man stößt das Filter durch und spült den Niederschlag mit verdünntem

Ammoniak (1 : 4) in den Kolben, wobei nicht mehr als 30 ccm Ammoniak verbraucht werden sollen. Nachdem man 80 ccm heiße verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) hinzugefügt hat, hängt man einen kleinen Trichter in den Kolbenhals und erhitzt, bis die Auflösung des Zinks beginnt. Von da ab erhitzt man noch 10 Minuten lang weiter, wonach die Reduktion der Molybdänsäure vollendet ist. Man bringt die Lösung und das noch vorhandene Zink auf ein Faltenfilter und wäscht Kolben, Zink und Filter mit kaltem Wasser, so daß man im ganzen 400 bis 500 ccm Filtrat erhält. Zu der weingelben Lösung läßt man die Permanganatlösung fließen, wobei die Lösung zuletzt farblos und dann durch einen Tropfen Permanganat rosa gefärbt wird.

Führt man die Reduktion in der vorhin beschriebenen Weise aus, so sind die S. 382, 383 berechneten Faktoren bei der Berechnung nicht anwendbar, weil nach Emmerton das MoO_3 durch Zink und Schwefelsäure zu einem Oxyd, oder richtiger zu einem Gemenge von Oxyden, welches der Formel $Mo_{12}O_{19}$ entspricht, reduziert wird. Der bei der Reduktion beobachtete Farbenwechsel wird in folgender Weise beschrieben: „die bei beginnender Reduktion blaßrot erscheinende Flüssigkeit wird schwach- und schließlich dunkel olivengrün. Die Stärke der Endfarbe hängt von der Menge der reduzierten Molybdänsäure ab.“ „Bei der Filtration wird die (reduzierte) Flüssigkeit nur kurze Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, und, da das ungelöste Zink mit auf das Filter gebracht wird, setzt dasselbe seine reduzierende Wirkung fort, bis die Flüssigkeit abgelaufen ist.“ „Sobald die reduzierte Flüssigkeit auf das Filter kommt, verschwindet die grüne Farbe derselben und geht in Portweinfarbe über, doch scheint diese Farbenänderung nicht durch eine merkliche Oxydation hervorgerufen zu sein, da die Oxydation der reduzierten Flüssigkeit nur langsam erfolgt.“

Hiernach nimmt Emmerton an, daß die Reduktion (in seiner schwefelsauren Lösung) bis zu $Mo_{12}O_{19}$ geht, daß diese Oxydationsstufe bei der Filtration an der Luft

keine Veränderung erleidet (trotz der dabei auftretenden Farbenänderung), und daß sie also der Berechnung zugrunde zu legen ist, wie weiter unten gezeigt wird.

Nun sind allerdings die Versuchsbedingungen bei den zwei Verfahren verschieden; bei Emmerton wird, um die Oxydation der reduzierten Lösung bei der Überführung aus dem Reduktions- in das Titrationsgefäß zu verhindern, über Zink filtriert, während bei dem freien Ausgießen nach v. d. Pfordten eine Oxydation durch den Luftsauerstoff leichter möglich ist. Danach sollte man annehmen, es würde bei v. d. Pfordten eine höhere Oxydationsstufe titriert; das Gegenteil ist jedoch der Fall, wie ein Vergleich der Formeln zeigt: nach v. d. Pfordten entsteht aus Mo_5O_7 (oder $Mo_{60}O_{84}$) das Oxyd Mo_2O_3 (oder $Mo_{60}O_{90}$); nach Emmerton entsteht überhaupt nur $Mo_{12}O_{19}$ (oder $Mo_{60}O_{95}$). Die Ursache der Verschiedenheit der Oxydationsstufen Mo_5O_7 und $Mo_{12}O_{19}$ kann nicht in der Anwendung verschiedener Säuren gesucht werden; denn nach v. d. Pfordten geht die Reduktion in salzsaurer und in schwefelsaurer Lösung gleich weit, es sei denn, daß bei Emmerton zu große Mengen Molybdänsäure angewandt werden, die ja nach S. 380 nicht vollständig reduziert werden. Aus alledem geht hervor, daß die Frage der Reduktion der Molybdänsäure weiterer Untersuchung bedarf (s. weiter unten). Bis dahin muß man sich genau an die von den Autoren vorgeschriebenen Versuchsbedingungen halten.

Nach Emmerton verläuft die Oxydation durch Permanganat nach der Gleichung:

$$\underset{17\,.\,316{,}06}{34\,KMnO_4} + 5\,Mo_{12}O_{19} + 51\,H_2SO_4 = 17\,K_2SO_4 + 34\,MnSO_4$$

$$+ \underset{60\,.\,144}{60\,MoO_3} + 51\,H_2O.$$

Durch ähnliche Rechnung wie S. 381 ergibt sich:

$$\overset{\text{g } KMnO_4}{17\,.\,316{,}06} : \overset{\text{g } MoO_3}{8640} = \frac{3{,}1606}{1000} : x, \quad \text{woraus } x = 0{,}005083,$$

d. h. 1 ccm n-$KMnO_4$ entspricht 0,00508 g MoO_3.

Für eine Permanganatlösung von bekanntem Eisentiter T_{Fe} gilt, ähnlich S. 382, gemäß der Gleichung:

$$34\,KMnO_4 + \underset{170\,.\,55{,}85\,Fe}{170\,FeSO_4} + \ldots \text{ die Proportion:}$$

$$\overset{g\ Fe}{170\,.\,55{,}85} : \overset{g\ MoO_3}{60\,.\,144} = T_{Fe} : x, \text{ woraus } x = 0{,}91$$

d. h. 1 ccm Permanganat, der T_{Fe}g Eisen entspricht, entspricht 0,91 T_{Fe} g MoO_3.

Die entsprechenden Phosphortiter ergeben sich aus vorstehenden Molybdänsäuretitern nach S. 383:

$$\overset{g\ MoO_3}{12\,.\,144} : \overset{P}{31{,}04} = 0{,}00508 : x, \text{ woraus } x = 0{,}0000912,$$

d. h. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ entspricht 0,0000912 g Phosphor.

Für die Permanganatlösung mit dem Eisentiter T_{Fe} gilt:

$$\overset{g\ MoO_3}{12\,.\,144} : \overset{P}{31{,}04} = 0{,}91 : x, \text{ woraus } x = 0{,}0163,$$

d. h. 1 ccm Permanganat, welcher T g Fe entspricht, zeigt 0,0163 T g Phosphor an[1]).

Es wurde oben gesagt, daß die Vorgänge bei der Reduktion der Molybdänsäure noch nicht genügend aufgeklärt sind. B. Glasmann[2]) wandte Magnesium anstatt Zink als Reduktionsmittel an und fand, daß Magnesium sowohl in schwefelsaurer als in salzsaurer Lösung die Molybdänsäure quantitativ zu Molybdänsesquioxyd reduziert. Er reduzierte z. B. Ammoniummolybdatlösung in einem mit Bunsenventil versehenen Kölbchen, indem er sie auf Zusatz von Schwefelsäure (1 : 5) und eisenfreiem Magnesium $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden auf dem Sandbade gelinde er-

---

1) Die zur Fällung des Ammoniumphosphormolybdats nötigen vorbereitenden Arbeiten bei der Analyse der verschiedenen Eisensorten und Eisenerze sind in Classens Ausgew. Methoden II, Nachträge, beschrieben.

2) Ber. d. deutschen chem. Ges. 38, 604 (1905).



wärmte. Das kupferrote Reduktionsprodukt wurde in eine geräumige Schale entleert, mit 300 ccm Wasser (30 bis 40° warm) verdünnt und nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit $^1/_{20}$ n-Permanganat titriert. 1 ccm dieser Lösung entspricht nach S. 402 0,0024 g MoO_3[1]).

Bestimmung von Molybdäntrioxyd und Vanadinpentoxyd neben einander.

Reduziert man eine salzsaure Lösung, die Molbydänsäure und Vanadinsäure enthält, mit Zink, und läßt nachher die Luft zutreten, so enthält die Lösung Mo_2O_3 und V_2O_2. Reduziert man mit Magnesium, so enthält die Lösung Mo_2O_3 und V_2O_3. Oxydiert man alsdann mit Permanganat, so bildet sich in beiden Fällen MoO_3 und V_2O_5, aber die mit Zink reduzierte Lösung verbraucht mehr Permanganat als die andere, weil die Oxydationsstufe V_2O_2 zur Überführung in V_2O_5 mehr Sauerstoff verbraucht als V_2O_3. Auf dieses von C. Friedheim in die Maßanalyse eingeführte Prinzip, welches das verschiedene Verhalten zweier Metallsäuren gegen verschiedene Reduktionsmittel benutzt, hat B. Glasmann[2]) eine Bestimmung von Molybdän neben Vanadin gegründet.

Man reduziert ein abgemessenes Volum der Lösung im Ventilkölbchen (S. 309) mit Zink und Salzsäure unter gelindem Erwärmen auf dem Sandbade, und in einem zweiten Kölbchen reduziert man das gleiche Volum mit Magnesium und Salzsäure (40 bis 45 ccm HCl vom spez. Gew. 1,19). Nach beendeter Reduktion, die 1 bis $1^1/_2$ Stunde dauert, entleert man die Kölbchen, jedes in eine besondere Porzellanschale, die 300 ccm siedend heißes, mit 10 g Manganosulfat versetztes Wasser enthält, und titriert unter starkem Umrühren mit Permanganat.

Die Berechnung gründet sich auf folgende Gleichungen:

---

1) Die a. a. O. gegebene Tabelle enthält Unrichtigkeiten.

2) Ber. d. deutschen chem. Ges. 38, 600 (1905).

In der mit **Zink** reduzierten Lösung erfolgt die Oxydation nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\begin{cases} 6\,KMnO_4 + 5\,Mo_2O_3 = 10\,MoO_3 + 3\,K_2O + 6\,MnO & (1) \\ 3\,.\,316{,}06 \qquad\qquad\qquad 10\,.\,144 & \\ 6\,KMnO_4 + 5\,V_2O_2 = 5\,V_2O_5 + 3\,K_2O + 6\,MnO & (2) \\ 3\,.\,316{,}06 \qquad\qquad\qquad 5\,.\,182{,}12 & \end{cases}$$

In der mit **Magnesium** reduzierten Lösung erfolgt die Oxydation nach den Gleichungen:

$$\text{II.}\begin{cases} 6\,KMnO_4 + 5\,Mo_2O_3 = 10\,MoO_3 + 3\,K_2O + 6\,MnO, & (3) \\ 4\,KMnO_4 + 5\,V_2O_3 + 5\,V_2O_5 + 3\,K_2O + 6\,MnO, & (4) \end{cases}$$

Aus den Gleichungen (2) und (4) ist ersichtlich, daß bei der Titration I 2 $KMnO_4$ mehr verbraucht werden als bei II.

Diese 2 $KMnO_4$ dienen dazu, V_2O_2 in V_2O_3 überzuführen nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 5\,V_2O_2 = 5\,V_2O_3 + K_2O + 2\,MnO. \qquad (5)$$

Die Differenz zwischen den bei I und II verbrauchten Permanganatvolumen (2 $KMnO_4$) ist also, nach Gleichung (5), gleich dem dritten Teil des Permanganatvolums (6 $KMnO_4$), das nach (2) für die ganze Oxydation des Vanadins verbraucht wird.

Bezeichnet man die Differenz in Kubikzentimetern mit D, und enthält 1 ccm Permanganat T g $KMnO_4$, so ergibt sich die Gewichtsmenge V_2O_5 aus der Proportion (nach Gleichung 2):

$$\begin{matrix} g\,KMnO_4 & g\,V_2O_5 \end{matrix}$$
$$3\,.\,316{,}06 : 5\,.\,182{,}4 = 3\,TD : x\text{, woraus } x = \frac{5\,.\,182{,}4\,.\,3}{3\,.\,316{,}06}\,TD\,g\,V_2O_5.$$

Für die Berechnung des Molybdäns kennt man jetzt die Menge Permanganat, die bei der Titration I vom Vanadin verbraucht wurde (3 T D g $KMnO_4$). Zieht man diese von der gesamten bei I verbrauchten Menge Permanganat ab, so stellt der Rest die Menge dar, die (nach 1) zur Oxydation des Molybdäns verbraucht wurde.

Wurden also bei I insgesamt P ccm oder P T g Permanganat verbraucht, so ist (P T — 3 D T) g $KMnO_4$ der Verbrauch für das Molybdän, dessen Gewichtsmenge sich ergibt aus der Proportion (nach 1):

$$\begin{array}{l} \text{g } KMnO_4 \quad \text{g } MoO_3 \\ 3 \,.\, 316{,}06 : 10 \,.\, 144 = (P - 3\,D)\,T : x, \text{ woraus} \end{array}$$

$$x = \frac{10 \,.\, 144}{3 \,.\, 316{,}06} (P - 3\,D)\,T \text{ g } MoO_3\text{[1]}.$$

Titration des Wasserstoffsuperoxyds mit Permanganat.

Die Bestimmung gründet sich auf folgende Umsetzung:

$$\underset{316{,}06}{2\,KMnO_4} + \underset{5\,.\,34{,}02}{5\,H_2O_2} + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8H_2O + 5\,O_2,$$

bei der also das Permanganat reduziert und der gesamte disponible Sauerstoff, 5 O aus den 5 H_2O_2 und 5 O aus den 2 $KMnO_4$, frei wird. Die Endreaktion besteht wie immer im Auftreten der Rotfärbung.

Zur Ausführung läßt man 1 ccm des zu untersuchenden Präparates in 200 bis 300 ccm destilliertes Wasser fließen, säuert mit 20 bis 30 ccm verdünnter Schwefelsäure an und titriert mit $^1/_{10}$ n-Permanganat unter Umrühren, bis die Lösung rosa gefärbt ist. Eine Wasserstoffsuperoxydlösung, die dem Sonnenlicht ausgesetzt war, wirkt nicht sofort reduzierend auf Permanganat ein; hat die Entfärbung aber einmal begonnen, so verläuft die Titration regelmäßig, ähnlich wie es bei der Titration der Oxalsäure der Fall ist (S. 316).

Da 1 ccm $^1/_{10}$ n-Permanganat $\frac{31{,}606}{10.1000}$ g $KMnO_4$ ent-

1) Auch diese Arbeit enthält in den Belegen a. a. O. viele Unrichtigkeiten.

hält, so besteht für einen Verbrauch von C ccm die Proportion:

$$\begin{array}{ll} \text{g } KMnO_4 & \text{g } H_2O_2 \\ 316{,}06 & : 5 \,.\, 34{,}02 = \frac{3{,}1606}{1000} C : x, \text{ woraus } x = 0{,}001701\, C. \end{array}$$

100 ccm des Präparates enthalten somit 0,1701 Cg H_2O_2, und man sagt, das untersuchte Wasserstoffsuperoxyd enthält 0,1701 C% H_2O_2.

Häufig wird der Gehalt in Volum Sauerstoff ausgedrückt, d. h. man gibt das Volum von wirksamem Sauerstoff an, welches 1 Volum des Präparates abgeben kann. Diese Sauerstoffmenge kann mit Hilfe des Azotometers oder des Gasvolumeters direkt in Volum gemessen werden[1]). Aus dem Resultate der vorhin beschriebenen Titration läßt sie sich in folgender Weise berechnen:

$$\begin{array}{ll} \text{g } H_2O_2 & \text{g wirks. O} \\ 34{,}02 : & 16 \quad = 1 : x, \text{ woraus } x = \frac{16}{34{,}02}, \end{array}$$

d. h. 1 g reines Wasserstoffsuperoxyd enthält $\frac{16}{34{,}02}$ g wirksamen Sauerstoff.

Zur Umrechnung dieser Gewichtsmenge in Volum, dient die Beziehung: 1000 ccm Sauerstoff wiegen bei 0° und 760 mm Druck 1,429 g, sowie die Proportion:

$$\begin{array}{ll} \text{g O} & \text{ccm} \\ 1{,}429 : & 1000 = \frac{16}{34{,}02} : x, \text{ woraus } x = \frac{16 \,.\, 1000}{34{,}02 \,.\, 1{,}429} = 329{,}1, \end{array}$$

d. h. 1 g reines Wasserstoffsuperoxyd kann 329,1 ccm Sauerstoff abgeben.

Dann geben also 100 ccm Präparat, die 0,1701 C g reines H_2O_2 enthalten, 329,1 . 0,1701 C ccm Sauerstoff, oder 1 ccm Präparat gibt 3,291 . 0,1701 C ccm O.

Zur Beantwortung der Frage: wenn 100 ccm Präparat

1) S. A. Classen, Ausgewählte Methoden II, 213.



0,1701 C g reines H_2O_2 enthalten (Gewichtsprozent)[1]), wieviel Kubikzentimeter Sauerstoff entwickelt dann 1 ccm Präparat? — braucht man also nur die Gewichtsprozente 0,1701 C mit 3,291 zu multiplizieren.

Das gewöhnliche Wasserstoffsuperoxyd des Handels ist 3prozentig. 1 ccm eines solchen Präparates ist also fähig 3 . 3,291 = 9,873 oder rund 10 ccm Sauerstoff abzugeben.

Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels enthält gewöhnlich eine geringe Menge Salzsäure oder Schwefelsäure als Konservierungsmittel; diese stören die Titration mit Permanganat nicht. Enthält das Präparat dagegen organische Stoffe, wie Glycerin, Äther, Salicylsäure, so kann die Methode nicht angewandt werden. In diesem Falle muß die gasvolumetrische oder die jodometrische Methode benutzt werden[2]) (s. Jodometrie).

Die Permanganatmethode ist die gebräuchlichste und gibt sowohl bei konzentrierten als bei verdünnten Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd genaue Resultate[3]).

---

1) Die Bezeichnung „Gewichtsprozent" ist nicht richtig, denn die Zahl bedeutet die Anzahl Gramm reines H_2O_2, die in 100 Kubikzentimeter des Präparates enthalten sind; eigentlich müßte die Zahl mit Hilfe des spezifischen Gewichtes des Präparates auf 100 g Präparat umgerechnet werden. Hierbei ist aber zu beachten, daß das spezifische Gewicht durch die üblichen Zusätze von Salzsäure oder Schwefelsäure zum H_2O_2 beeinflußt wird und somit nicht in richtiger Beziehung zum Gehalt des Präparates an H_2O_2 steht.

2) Unter dem Namen „Perhydrol" kommt ein 30prozentiges reines Wasserstoffsuperoxyd im Handel vor. Als „Pergenol" wird ein Gemisch von Natriumperborat und saurem weinsaurem Natrium bezeichnet, s. R. Wolffenstein, Deutsche medizin. Wochenschr. 37, 359 (1911).

3) In den Proceedings of the Chemical Society, London, 19, 216 (1903) behauptet J. Mc. Lachlan, die Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in einer Wasserstoffsuperoxydlösung mit angesäuerter Permanganatlösung sei äußerst unzuverlässig, ohne indes einen Grund dafür anzugeben, noch Belege beizubringen.

Titration der Percarbonate mit Permanganat.

Percarbonate zersetzen sich mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung:

$$\underset{198,2}{K_2C_2O_6} + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,CO_2 + \underset{34,02}{H_2O_2}.$$

Die Bestimmung beruht also auf der Titration des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds.

Man trägt z. B. 0,25 g Kaliumpercarbonat in 300 ccm kalte verdünnte Schwefelsäure (1 : 30) ein, wobei sich das Salz unter heftiger Kohlendioxydentwicklung löst. Das dabei gebildete Wasserstoffsuperoxyd titriert man nach S. 389. Wie dort berechnet, entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ 0,001701 g H_2O_2. Nach der obigen Gleichung ergibt sich daher die Proportion:

$$\underset{34,02}{\text{g } H_2O_2} : \underset{198,2}{\text{g } K_2C_2O_6} = 0,001701 : x, \text{ woraus } x = 0,00991,$$

d. h. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ entspricht 0,00991 g $K_2C_2O_6$.

Bei den bisher beschriebenen Titrationen mit Permanganat wird der disponible Sauerstoff des Permanganats direkt auf den zu bestimmenden Körper übertragen, z. B. auf das Eisenoxydul, oder er wird frei, z. B. beim Wasserstoffsuperoxyd. Die zu der ersten Gruppe gehörenden Körper müssen daher als niedrige Oxydationsstufe gegeben sein oder durch Reduktionsmittel in eine solche übergeführt werden. Der hierzu erforderliche Überschuß des Reduktionsmittels (Zn, $SnCl_2$ usw.) wird entfernt, spielt also bei der Titration keine Rolle.

Eine große Anzahl Permanganatmethoden beruhen darauf, die Reduktion durch eine *gemessene* Menge des im Überschuß zugefügten Reduktionsmittels zu bewirken und den Überschuß mit Permanganat zurück zu titrieren. Bei diesen *Restmethoden* ist das Reduktionsmittel gewöhnlich ein Ferrosalz, und es kommt vor allem darauf an,

zu verhindern, daß ein Teil des Reduktionsmittels durch den Luftsauerstoff oxydiert wird.

Titration der Persulfate mit Permanganat.

Die Bestimmung besteht im allgemeinen darin, die Persulfatlösung mit überschüssiger Ferrolösung zu versetzen, wobei eine dem Persulfat entsprechende Menge Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert wird, und den Überschuß des Ferrosalzes mit Permanganat zurückzutitrieren. Die Oxydation verläuft nach Gleichung (1):

$$H_2S_2O_8 + 2\,FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4. \qquad (1)$$

M. Le Blanc und M. Eckardt[1]) haben gefunden, daß diese Oxydation bei Anwendung eines mäßigen Überschusses von Ferrolösung nur in der warmen Lösung schnell genug verläuft, um bei sofortiger Titration genaue Resultate zu geben. Will man bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten, so muß entweder ein unbequem großer Überschuß von Ferrolösung hinzugefügt werden, oder die Mischung muß eine halbe Stunde lang stehen, bevor die Oxydation vollständig ist.

Man löst ungefähr 2,5 g des Persulfats in Wasser und füllt zu 100 ccm auf; 10 ccm dieser Lösung versetzt man mit 5 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,16) und mit 50 ccm einer Lösung von Mohrschem Salz, die ca. 30 g im Liter enthält. Diese 50 ccm enthalten mehr als den erforderlichen Überschuß, der 1 bis 10 ccm betragen soll. Die so bereitete Mischung verdünnt man mit ungefähr 100 ccm Wasser von 70 bis 80° und titriert sofort mit $^1/_{10}$ n-Permanganat bis zur Rotfärbung.

Werden hierbei C′ ccm und bei der Titration von 50 ccm der Lösung des Mohrschen Salzes C ccm Permanganat verbraucht, so ergibt sich die Berechnung z. B. für $K_2S_2O_8$, wie folgt:

Aus den Gleichungen:

---

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 355 (1899).

$$\underset{270,34}{K_2S_2O_8} + 2\,\underbrace{(FeSO_4\,.\,(NH_4)_2SO_4,\,6\,H_2O)}_{2\,.\,55,85\ Fe} = Fe_2(SO_4)_3$$

$$+ 2\,(NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + 12\,H_2O \qquad (2)$$

$$\underset{316,06}{2\,KMnO_4} + 10\,(\underbrace{\qquad\qquad}) + \ldots = \ldots\ldots$$

folgt unmittelbar, daß 316,06 g $KMnO_4$ 5 . 270,34 g $K_2S_2O_8$ entsprechen, und da 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ $\frac{31,606}{10\,.\,1000}$ g $KMnO_4$ enthält, so besteht die Proportion:

$$\begin{array}{ll} KMnO_4 & g\ K_2S_2O_8 \\ 316,06 : & 5\,.\,270,34 = \frac{3,1606}{1000} : x, \text{ woraus } x = 0,013517, \end{array}$$

d. h. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ entspricht 0,013517 g $K_2S_2O_8$; in den angewandten 10 ccm Persulfatlösung (= 0,25 g $K_2S_2O_8$) sind daher (C′ — C) 0,01352 g $K_2S_2O_8$ enthalten, woraus sich leicht der Prozentgehalt des untersuchten Persulfats an reinem $K_2S_2O_8$ ergibt.

Für andere Persulfate braucht man anstelle von 270,34 nur das Molekulargewicht des betreffenden Salzes in die Proportion einzusetzen.

Gesetzt, die Permanganatlösung wäre nicht genau zehntelnormal, sondern hätte den Eisentiter T_{Fe}, so ergibt sich aus der Gleichung (2):

$$\begin{array}{ll} g\ Fe & g\ K_2S_2O_8 \\ 2\,.\,55,85 : & 270,34 = T_{Fe} : x, \text{ woraus } x = 2,42\ T_{Fe}; \end{array}$$

die obige Formel wird demnach (C′ — C) 2,42 T_{Fe} g $K_2S_2O_8$.

Bei der oben beschriebenen Ausführung wird die erforderliche Temperatur der Lösung durch Hinzufügen von heißem Wasser erzeugt. Wollte man die Mischung in der gewöhnlichen Weise erwärmen, so müßte man das Persulfat (Lösung oder festes Salz) samt der Ferrolösung in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Ventilkolben (S. 309) bringen, mit 100 ccm ausgekochtem kaltem Wasser verdünnen, und das Ganze bei aufgesetztem Ventil erwärmen. Das erstgenannte Verfahren ist genügend genau und bequemer.

Titration des im Wasser absorbierten Sauerstoffs.

Bekanntlich ist es fast unmöglich, in einer Ferrolösung durch Zusatz von Alkalilauge einen rein weißen, flockigen Niederschlag von Ferrohydroxyd zu erhalten. Der Niederschlag färbt sich sofort schmutzig grün und wird allmählich rotbraun, indem der Luftsauerstoff das Ferrohydroxyd zu Ferrihydroxyd oxydiert:

$$2\,Fe(OH)_2 + H_2O + O = 2\,Fe(OH)_3. \qquad (1)$$

Wird der Zutritt der Luft soviel wie möglich verhindert, so tritt dennoch Dunkelfärbung des Niederschlages durch den im Lösungswasser absorbierten Luftsauerstoff ein:

Eine nicht mit Säure versetzte Ferrolösung, z. B. von Eisenvitriol, hält sich länger an der Luft als der Niederschlag von Ferrohydroxyd; sie oxydiert sich indes allmählich unter Abscheidung eines gelbbraunen Niederschlages von Ferrihydroxyd oder von basischem Ferrisulfat:

$$6\,FeSO_4 + 3\,H_2O + 3\,O = 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,Fe(OH)_3. \qquad (2)$$

Eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Ferrosulfat oxydiert sich noch viel langsamer; die schließlich oxydierte Lösung ist braun gefärbt aber klar und enthält Ferrisulfat:

$$6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 + 3\,O = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O. \qquad (3)$$

Nach den Untersuchungen von W. Manchot[1]), bilden sich bei der Oxydation der Ferroverbindungen durch gasförmigen Sauerstoff nicht sofort Ferriverbindungen, die also dem Oxyd des dreiwertigen Eisen $Fe_2^{III}O_3$ entsprechen, sondern es entsteht zunächst ein Superoxyd $Fe^{IV}O_2$, also ein Oxyd des vierwertigen Eisens, das Manchot als „Primäroxyd" bezeichnet (vgl. S. 352), nach der Gleichung:

$$2\,FeO + O_2 = 2\,FeO_2.$$

---

1) Ann. d. Chemie 325, 105, 116 (1902), wo weitere Angaben über die einschlägige Literatur zu finden sind, s. auch S. 296).

Dieses Primäroxyd zerfällt als sehr unbeständige Verbindung in Ferrioxyd und Sauerstoff:

$$2\,FeO_2 = Fe_2O_3 + O,$$

und der abgespaltene Sauerstoff oxydiert noch vorhandenes Ferroxyd zu Ferrioxyd, wobei das Ferrooxyd als „Acceptor" wirkt (vgl. S. 353). Die Wirkung des Superoxyds FeO_2 läßt sich also darstellen durch die Gleichung:

$$FeO_2 + 2\,FeO = 2\,Fe_2O_3.$$

Auf alle Fälle ist, worauf es hier ankommt, eine Ferriverbindung das Endprodukt der Oxydation, wie die Gleichungen (1), (2) und (3) es veranschaulichen.

Im Sinne der Ionentheorie, nach welcher „Oxydation" eine Vermehrung (oder Aufnahme) positiver Ladungen (oder eine Abgabe oder Verminderung negativer Ladungen) des Ions bedeutet, gestalten sich die 3 Gleichungen, wie folgt:

(1) $2\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,OH' + H_2O + O = 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,OH' + 2\,OH'$

oder vereinfacht: $2\,Fe^{\cdot\cdot} + H_2O + O = 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,OH'$.

(2) $6\,Fe^{\cdot\cdot} + 6\,SO_4'' + 3\,H_2O + 3\,O = 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,SO_4'' + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH'$,

vereinfacht: $6\,Fe^{\cdot\cdot} + 3\,H_2O + 3\,O = 6\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH'$.

In beiden Fällen hat der freie Sauerstoff mit dem Wasser Hydroxyl gebildet, in (1): $H_2O + O = 2\,OH'$, wobei die 2 positiven Ladungen des H die Ladung von $2\,Fe^{\cdot\cdot}$ auf $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ erhöht haben, in (2): $3\,H_2O + 6\,O = 6\,OH'$, wobei die 6 positiven Ladungen des H auf die $6\,Fe^{\cdot\cdot}$ übergegangen sind unter Bildung von $6\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

In die Gleichung (3), welche die Oxydation in saurer Lösung darstellt, führt man, der Analogie mit (2) wegen, $3\,H_2O$ auf der linken Seite ein:

(3) $6\,Fe^{\cdot\cdot} + 6\,SO_4'' + 3\,H_2O + O + 6\,H^{\cdot} + 3\,SO_4'' \;\Big|\; 6\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,SO_4'' + 6\,OH' + 6\,H^{\cdot} + 3\,SO_4''$; (3)

die $6\,OH'$ werden hier durch die $6\,H^{\cdot}$ der Säure unter Bildung von $3\,H_2O$ gebunden, so daß die vereinfachte Gleichung lautet:

$$6\,Fe^{\cdot\cdot} + 6\,H^{\cdot} + 3\,O = 6\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,H_2O.$$



Auf die Eigenschaft des Ferrohydroxyds, freien Sauerstoff so energisch aufzunehmen und in Ferrihydroxyd überzugehen (Gleichung 1), hat Fr. Mohr die Bestimmung des gelösten Sauerstoffs gegründet. Man versetzt das zu untersuchende Wasser mit einer gemessenen Menge titrierter Ferrolösung, fügt unter vollständigem Abschluß der Luft Kalilauge im Überschuß hinzu und löst den aus Ferro- und Ferrihydroxyd bestehenden Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure auf. Alsdann titriert man das nicht oxydierte Ferrosulfat mit Permanganat zurück und berechnet aus der Differenz den Sauerstoff. Die einzige Schwierigkeit besteht, wie man sieht, darin, den Zutritt der Luft so lange abzuhalten, als die Flüssigkeit noch alkalisch ist. Zu diesem Zweck sind verschiedene Arten der Ausführung in Gebrauch.

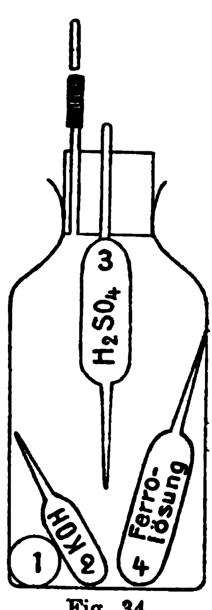


Fig. 34.

Nach L. Mutschler[1]) führt man die Methode in folgender Weise aus. Eine wenigstens 1 Liter haltende gewöhnliche Flasche wird bis zu einer Marke am Halse, bis zu der man den Kautschukstopfen einzusetzen hat, ausgemessen (Fig. 34). Der Hals kann 2,8 bis 3,5 cm weit sein. Die Reagenzien werden in dünnwandige, aus Reagensgläsern hergestellte Fläschchen, die zu feiner Spitze ausgezogen sind, eingeschmolzen. Das Fläschchen 4, von 30 bis 40 ccm Inhalt, dient zur Aufnahme der Ferrolösung; das Fläschchen 2 faßt 5 bis 8 ccm Natronlauge, und das Fläschchen 3, zur Aufnahme von 15 bis 20 ccm 50prozentiger Schwefelsäure bestimmt, ist an einen Glasstab angeschmolzen, der luftdicht durch die mittlere Durchbohrung des Stopfens gesteckt wird. Eine Achat-

1) Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußmittel 2, 481 (1899).

oder Glaskugel 1 dient dazu, die Fläschchen beim Schütteln zu zerbrechen.

Die Reagenzien werden aus Büretten in die Röhrchen laufen gelassen, wobei nur das Volum der Ferrolösung (s. unten) genau gemessen werden muß; das eingefüllte Volum notiert man mit dem Schreibdiamanten auf dem Fläschchen. Bei allen Fläschchen muß natürlich möglichst wenig Luft mit eingeschlossen werden. Das Zuschmelzen gelingt mit einer feinen Stichflamme gut, wenn die Spitzen nicht mit den Lösungen befeuchtet werden.

Um das Volum des durch die vier Glaskörper verdrängten Wassers zu kennen, versenkt man die vier Stücke in einen zum Teil mit Wasser gefüllten Meßzylinder und erfährt aus der Zunahme des Gesamtvolums das gesuchte Volum.

Nachdem man die Flasche bis zum Rande mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt hat, läßt man vorsichtig die Kugel und die Röhrchen 2 und 4 hineingleiten. Alsdann preßt man den Stopfen, der das Schwefelsäureröhrchen trägt, bis zur Marke ein, wobei das hierdurch verdrängte Wasser durch ein Glasröhrchen im Stopfen entweicht; dieses Röhrchen trägt ein Stück Gummischlauch und kann durch ein Stück Glasstab, sobald das Wasser aufhört, auszufließen, verschlossen werden. Hierauf zerbricht man die Röhrchen 2 und 4 durch leichtes Schütteln und verteilt durch vorsichtiges Hin- und Herneigen der Flasche das gebildete Ferrohydroxyd gleichmäßig im Wasser. Die beschriebenen Operationen werden an der Stelle der Probenahme ausgeführt; mit dem Zerbrechen des Schwefelsäureröhrchens kann man warten, bis man nach Hause kommt. Nachdem dieses Röhrchen zerbrochen ist, läßt man die Flasche stehen, bis die Flüssigkeit sich geklärt hat, nimmt alsdann den Stopfen ab, entleert den Inhalt in ein Becherglas, spült mit ausgekochtem kaltem Wasser nach und titriert das nicht oxydierte Ferrosalz mit $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$.

B e r e c h n u n g. Gesetzt, man benutzt $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$; die Ferrolösung (eine Lösung von M o h r schem Salz) braucht

nicht genau zehntelnormal zu sein. Man löst 39,221 g **Mohrsches** Salz zu einem Liter auf (was bei reinem Salz genau zehntelnormal wäre) und titriert die Lösung, so daß man weiß, 10 ccm Ferrolösung entsprechen C_P ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$. Werden V_{Fe} ccm Ferrolösung in das Röhrchen 3 eingeschmolzen, so entspricht diese Menge also $\frac{V_{Fe} \cdot C_P}{10}$ ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$. Werden nun bei der Rücktitration C'_P ccm Permanganat verbraucht, so entspricht die Differenz $\left(\frac{V_{Fe} \cdot C_P}{10} - C'_P\right)$ ccm Permanganat der oxydierten Menge Ferrosalz, somit der im angewandten Wasservolum gelösten Sauerstoffmenge.

Aus den Gleichungen:

$$\underset{316.06}{2\,KMnO_4} + 10\,FeSO_4 + \ldots\ldots = \ldots\ldots \qquad \text{(s. S. 300)}$$

$$\underset{5\,.\,16}{5\,O} + 10\,FeO = 5\,Fe_2O_3,$$

und aus dem Gehalt der Permanganatlösung:

$\frac{31,606}{10\,.\,1000}$ g $KMnO_4$ in 1 ccm ergibt sich:

$$\overset{\text{g } KMnO_4}{316,06} : \overset{\text{g O}}{80} = \left(\frac{V_{Fe} \cdot C_P}{10} - C'_P\right)\frac{3,1606}{1000} : x, \text{ woraus}$$

$$x = \left(\frac{V_{Fe} \cdot C_P}{10} - C_P'\right)\frac{3,1606\,.\,80}{1000\,.\,316,06};$$ d. h. die Differenz multipliziert mit 0,0008 gibt die Gewichtsmenge Sauerstoff und hieraus das Volum nach der Proportion:

$$\overset{\text{g O}}{1,43} : \overset{\text{ccm O}}{1000} = \left(\frac{V_{Fe} \cdot C_P}{10} - C'_P\right) 0,0008 : x; \text{ woraus}$$

$$x = \left(\frac{V_{Fe} \cdot C_P}{10} - C'_P\right) 0,559$$ ccm Sauerstoff in dem angewandten Volum Wasser; dieses ist gleich dem Inhalt der

Flasche vermindert um das Gesamtvolum der vier Glaskörper. Man berechnet schließlich den Sauerstoffgehalt auf 1 Liter Wasser.

War die Ferrolösung genau zehntelnormal, so ist $\frac{C_P}{10} = 1$ (s. oben), und die Formel lautet $(V_{Fe} - C'_P)$ 0,559 ccm O.

Es gibt zwar genauere Methoden zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs; allein die Methode von Mohr-Mutschler eignet sich vorzüglich zur Ausführung zahlreicher Bestimmungen, wie sie zur Untersuchung von Flußwasser häufig erforderlich sind. Man nimmt so viele Flaschen, ausgemessen und numeriert, wie Proben genommen werden sollen, und hat, ebenfalls numeriert, zu jeder Flasche die vier Glaskörper von bekanntem Gesamtvolum. Das Volum der Ferrolösung wird, wie oben erwähnt, auf jedes Fläschchen 4 eingeschrieben; der Wirkungswert dieser Lösung wird vor oder nach dem Einfüllen einmal für alle Proben bestimmt. Ist man genötigt, die Rücktitrationen aufzuschieben, so empfiehlt es sich, besonders im Sommer, den Gummistopfen und das Stück Gummischlauch festzubinden, damit der Glasstab nicht durch das sich ausdehnende Wasser ausgestoßen wird. Der durch die chemischen Umsetzungen erzeugte Druck ist, wie Versuche gelehrt haben, so gering, daß er nicht in betracht kommt.

Die Mohrsche Methode zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs in der Ausführung nach Albert-Lévy und F. Marboutin[1]). Die vorher beschriebene Art der Ausführung eignet sich besonders zur Entnahme einer größeren Anzahl von Proben eines Wassers, und es brauchen Probenahme und Titration nicht unmittelbar nach einander vorgenommen zu werden. Mit Hilfe der von Albert-Lévy konstruierten Pipette läßt sich eine einzelne Probenahme und Titration schnell ausführen.

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 19, 149 (1898).



Die Pipette *C*, deren Inhalt (100 bis 110 ccm) genau bekannt ist, wird bei geöffneten Hähnen in das zu untersuchende Wasser getaucht und ganz gefüllt. Nachdem man die beiden Hähne geschlossen hat, befestigt man die Pipette, wie die Fig. 25 zeigt, an ein Stativ, das in den Kasten eingeschraubt wird, der zum Transport der Apparate und Reagenzien dient. Das untere Ende der Pipette läßt man in etwa 2 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) eintauchen.

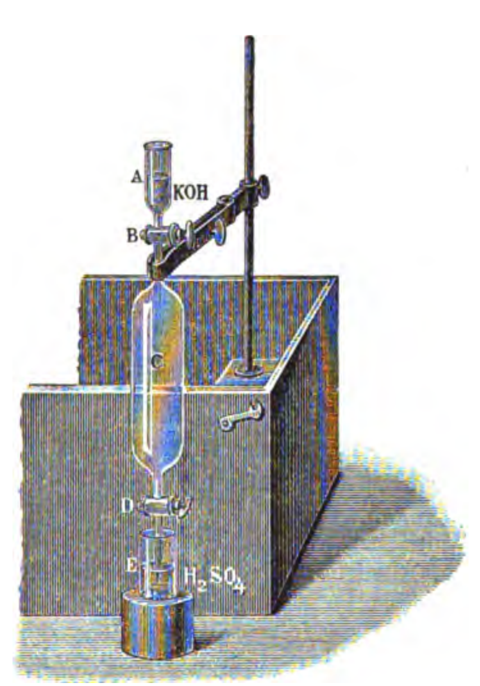


Fig. 35.

Man gießt in den Trichter *A* genau 2 ccm Kalilauge (1 : 10), öffnet den oberen Hahn *B* und läßt durch Öffnen des unteren Hahnes *D* die Lauge in die Pipette fließen, wobei das gleiche Volum Wasser ausfließt, schließt aber den unteren Hahn so zeitig, daß keine Luft oben in die Pipette nachdringen kann. Danach schließt man auch den oberen Hahn, spült und trocknet den Trichter aus und gießt genau 4 ccm Ferroammoniumsulfatlösung (s. unten) hinein, die man mit derselben Vorsicht wie die Kalilauge in die Pipette fließen läßt. Hierbei fließen noch 4 ccm Wasser aus, so daß also das Volum des zur Untersuchung kommenden Wassers gleich ist dem Volum der Pipette minus 6 ccm. Sollte hierbei eine geringe Menge des Eisenniederschlages mit ausfließen, so wird das Ferro-Ferrihydroxyd in der

untergestellten Schwefelsäure sofort wieder in Sulfat umgewandelt; dieses erleidet in der stark sauren Lösung keine Oxydation, und das darin enthaltene Ferrosulfat ist daher nicht verloren, wenn man die Lösung später mit der zu titrierenden Hauptlösung vereinigt.

Um nun den in der Pipette enthaltenen Niederschlag unter Luftabschluß zu lösen, gießt man 4 ccm Schwefelsäure (1 : 1) in den Trichter *A*, läßt den unteren Hahn geschlossen und öffnet den oberen, wonach die Säure infolge ihrer größeren Dichte langsam in die Pipette fließt. Sobald der Niederschlag gelöst ist, entleert man die Pipette in einen Ballon, fügt die Säure aus dem Gefäße *E* hinzu, sowie das Wasser, mit dem man den Apparat ausgespült hat, und titriert das nicht oxydierte Eisensalz zurück.

Die genannten Autoren benutzen eine Eisenlösung, die 25 g Mohrsches Salz im Liter enthält, und eine $^1/_{50}$ n-$KMnO_4$-Lösung $\left(\frac{31,606}{50} = 0,6321 \text{ g } KMnO_4 \text{ im Liter}\right)$. Die Berechnung des Sauerstoffvolums ist ähnlich wie die S. 399 angegebene: es entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ 0,559 ccm O, demnach entspricht 1 ccm $^1/_{50}$ $KMnO_4$ 0,112 ccm Sauerstoff. Der Ausdruck $\frac{V_{Fe} \cdot C_P}{10}$ in der Klammer wird hier einfacher, weil man zur Feststellung des Wirkungswertes der Ferrolösung 4 ccm davon titrieren kann; verbrauchen diese 4 ccm C_P ccm Permanganat, und verbraucht das übriggebliebene Ferrosalz C'_P ccm, so ergibt sich das Volum Sauerstoff zu $(C_P - C'_P)$ 0,112 ccm; dieses ist enthalten, wie oben gezeigt, in dem Volum der Pipette minus 6 ccm und muß auf 1000 ccm Wasser umgerechnet werden.

Damit die Bestimmung des Wirkungswertes der Ferrolösung unter denselben Versuchsbedingungen erfolge wie die Rücktitration und dabei auch der Einfluß von etwa im Wasser vorhandenen organischen Substanzen ausgeschaltet werde, versetzt man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 2 ccm Kalilauge, 4 ccm Schwefelsäure und 4 ccm Ferro-

lösung (sämtliche Reagenzien von der oben angegebenen Konzentration) und titriert diese Lösung mit Permanganat. Die Ferrolösung wird also hierbei zum angesäuerten Wasser gefügt, worin der Sauerstoff unwirksam ist.

Es mag noch hinzugefügt werden, daß, wie die Autoren durch besondere Versuche festgestellt haben, der Sauerstoff fast augenblicklich vom Ferrohydroxyd aufgenommen wird, und daß die Temperatur des Wassers ohne Einfluß auf die Reaktion ist.

Bestimmung der Chlorate mit Permanganat.

Chlorate werden in alkalischer, neutraler und besonders schnell in saurer Lösung durch Ferrosalz zu Chloriden reduziert nach der Gleichung:

$$6\,FeSO_4 + KClO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3\,H_2O. \quad (1)$$

Bewirkt man die Reduktion bei Luftabschluß mit einer gemessenen Menge Ferrolösung von bekanntem Gehalt unter Anwendung eines Überschusses, so kann man durch Rücktitration der überschüssigen Ferrolösung mit Permanganat die Menge Chlorat berechnen, die zur Oxydation der verbrauchten Ferrolösung gedient hat.

Man bringt 0,5 g $KClO_3$ in den Ventilkolben S. 309 und fügt genau 75 ccm einer Eisenvitriollösung hinzu, die im Liter 100 g reinen Eisenvitriol und 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthält. Bei aufgesetztem Ventil wird 10 Minuten lang gekocht und nach der Abkühlung das überschüssige Ferrosalz mit $^1/_2$ n-$KMnO_4$ zurücktitriert, wobei sich ein Zusatz von etwa 10 ccm Mangansulfatlösung (S. 326) empfiehlt, weil die Lösung infolge von Umsetzung der überschüssigen Schwefelsäure mit dem Chlorkalium Salzsäure enthält (Gleichung 2). In verdünnter kalter Lösung erhält man auch ohne diesen Zusatz gute Resultate[1]).

Die Rechnung gründet sich auf folgende Gleichungen:

---

1) J. Bhaduri, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 13, 387 (1897).

$$\underset{316.06}{2\,KMnO_4} + 10\,FeSO_4 + \ldots\ldots \text{ (S. 300)},$$

$$6\,FeSO_4 + \underset{122,56}{KClO_3} + 4H_2SO_4 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + KHSO_4 + HCl + 3\,H_2O. \qquad (2)$$

Aus den beiden Gleichungen ergibt sich die Menge $KClO_3$, die einem Kubikzentimeter $^1/_2$ n-$KMnO_4$ ($= \frac{31,606}{2\,.\,1000}$ g $KMnO_4$) entspricht, mit Hilfe der Proportion:

$$\overset{g\,KMnO_4}{316,06} : \overset{g\,KClO_3}{\frac{122,56\,.\,10}{6}} = \frac{31,606}{2.1000} : x, \text{ woraus } x = 0,01021\,g\,KClO_3.$$

1 ccm $^1/_2$ n-$KMnO_4$ entspricht also 0,01021 g $KClO_3$.

Wurden zur Titration von 75 ccm der Eisenvitriollösung C ccm $^1/_2$ n-$KMnO_4$ verbraucht und beim Zurücktitrieren C′ ccm, so enthalten 0,5 g des Kaliumchlorats (C — C′) 0,01021 g $KClO_3$, woraus sich der Prozentgehalt berechnen läßt.

Anstatt der Eisenvitriollösung kann man auch Mohrsches Salz nehmen, dessen Wirkungswert gegen die Permanganatlösung man wie gewöhnlich ermittelt. Man muß aber von diesem Salz wenigstens das 20fache Gewicht des angewandten Kaliumchlorats nehmen, wie die entsprechend abgeänderte Gleichung (1) zeigt:

$$6\,\underbrace{(FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O)}_{6.392,21} + \underset{122,56}{KClO_3} + \ldots\ldots$$

Man würde demnach auf 0,5 g Kaliumchlorat 10 g Mohrsches Salz, ca. 100 ccm Wasser und 7,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure verwenden und im übrigen, wie beschrieben, verfahren.

Bestimmung des Tellurs durch Titration mit Permanganat.

Wenn die Oxydation der tellurigen Säure zu Tellursäure ähnlich verliefe wie die meisten Oxydationen mit

Permanganat, so würde sich die Reaktion in der einfachsten Form darstellen nach dem Schema:

$$Mn_2O_7 + 5\,TeO_2 = 2\,MnO + 5\,TeO_3, \text{ oder}$$

$$\underset{316{,}06}{2\,KMnO_4} + \underset{5\,.\,159{,}5}{5\,TeO_2} + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,TeO_3 + 3\,H_2O. \quad (1)$$

Die Reaktion verläuft indes nach den Untersuchungen von B. Brauner[1]), in Wirklichkeit derart, daß wohl die höchste Oxydationsstufe des Tellurs, TeO_3, aber nicht die niedrigste des Mangans, MnO, sondern Mn_2O_3 entsteht, nach dem Schema:

$$Mn_2O_7 + 4\,TeO_2 = Mn_2O_3 + 4\,TeO_3, \text{ oder}$$

$$2\,KMnO_4 + 4\,TeO_2 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Mn_2(SO_4)_3 + 4\,TeO_3 + 4\,H_2O. \quad (2)$$

Das Tellurdioxyd ist also nicht imstande, das Manganisalz $Mn_2(SO_4)_3$ weiter zu reduzieren. Die Reaktion (2) läßt sich titrimetrisch nicht verwerten, weil die Endreaktion unbestimmt ist.

Fügt man einen Überschuß von Permanganat hinzu, so läßt sich dieser ebenfalls nicht genau zurücktitrieren, z. B. mit Oxalsäure; die Reaktion (2) kann daher in keinem Falle zur Berechnung dienen. Versetzt man dagegen eine schwefelsäurehaltige Lösung von Tellurdioxyd mit Permanganat, wobei schon die ersten Tropfen eine von Manganisulfat herrührende Braunfärbung erzeugen, und danach mit einem Überschuß von Permanganat, der sich durch eine rotbraune Färbung der Lösung zu erkennen gibt, und fügt alsdann Oxalsäure bis zur vollständigen Entfärbung hinzu, so wird das Manganisalz zu Manganosalz reduziert, und man kann den Überschuß an Oxalsäure in der farblosen Lösung mit Permanganat genau zurücktitrieren. Die Reaktionen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

1) Monatshefte f. Chemie 12, 34 (1891).

$$2\,KMnO_4 + 4\,TeO_2 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Mn_2(SO_4)_3 + 4TeO + 4\,H_2O,$$

$$Mn_2(SO_4)_3 + C_2H_2O_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,CO_2 + H_2SO_4,$$

$$2\,KMnO_4 + 5\,C_2H_2O_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O.$$

Das Endresultat dieser Reaktionen läßt sich also so zusammenfassen: von der ganzen, bekannten Menge Permanganat ist ein Teil durch die bekannte Menge Oxalsäure zu Manganosalz reduziert worden und der Rest durch die unbekannte Menge Tellurdioxyd; da aber zum Schluß nur Manganosalz vorhanden ist, so ist alles so verlaufen, als ob das Permanganat auf das Tellurdioxyd nach der Gleichung (1) eingewirkt hätte. Diese ist daher der Berechnung zugrunde zu legen.

Bezeichnet P das Volum $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$, welches zuerst hinzugefügt wurde, p das bei der Titration verbrauchte Volum und O das Volum Oxalsäure, wobei angenommen wird, 1 ccm Oxalsäure entspricht 1 ccm Permanganat, so ist $(P + p - O)$ das vom Tellurdioxyd verbrauchte Volum Permanganat.

Da 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ $\frac{31,606}{10 \,.\, 1000}$ g $KMnO_4$ enthält, so ergibt sich aus der Gleichung (1):

$$\begin{matrix} g\,KMnO_4 & g\,TeO_2 & & \\ 316,06 & : 5 \,.\, 159,5 = & \frac{3,1606}{1000} : x, & \text{woraus } x = 0,007975\,g\,TeO_2. \end{matrix}$$

d. h. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ entspricht 0,00798 g TeO_2; die gesuchte Menge beträgt somit $(P + p - O)$ 0,00798 g TeO_2.

Nun hat Brauner durch eine große Anzahl Versuche festgestellt, daß man beim Rechnen mit diesem Faktor 101,1% TeO_2 anstatt 100% findet, daß somit eine Nebenreaktion einen Mehrverbrauch von Permanganat verursacht. Daß eine Nebenreaktion stattfindet, erkennt man an dem Ozongeruch, der sich beim Zufließen des Permanganats bemerkbar macht; die Menge des frei werdenden Sauerstoffs konnte sogar gemessen werden. In bezug auf die Neben-

reaktion selbst ließ sich nur ermitteln, daß die Sauerstoffmenge mit der Menge der freien Schwefelsäure wächst. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als anstatt des theoretischen Faktors 0,00798 einen korrigierten, empirischen Faktor zu benutzen, der sich aus der Proportion ergibt:

$$101{,}1 : 0{,}00798 = 100 : x, \text{ woraus } x = 0{,}00789.$$

Arbeitet man in alkalischer Lösung in der Weise, daß man die alkalische Lösung von Tellurdioxyd mit Permanganat im Überschuß versetzt (wobei sich Mangandioxyd ausscheidet), mit Schwefelsäure ansäuert, auf Zusatz von Oxalsäure erwärmt und schließlich den Oxalsäureüberschuß mit Permanganat zurücktitriert, so bemerkt man keine Entwicklung von Sauerstoff oder Ozon, aber dennoch sind die mit dem theoretischen Faktor 0,00798 berechneten Resultate im Verhältnis von 100 : 100,35 zu hoch. Hieraus ergibt sich der empirische Faktor für das Arbeiten in alkalischer Lösung zu 0,00795, nach der Proportion:

$$100{,}35 : 0{,}00798 = 100 : x.$$

Ausführung. 1. In schwefelsaurer Lösung. Man fügt zur schwefelsauren Lösung von 0,1 bis 0,4 g TeO_2 aus der Bürette $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ bis zur rotbraunen Färbung, alsdann, ebenfalls aus einer Bürette, $^1/_{10}$ n-Oxalsäure in einer Menge, die etwas mehr als ein Drittel und weniger als die Hälfte des zugesetzten Permanganats beträgt. Man erwärmt auf etwa 60°, wobei völlige Entfärbung der Lösung eintritt, und titriert mit dem $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ weiter bis zur schwachen Rotfärbung. Die Differenz zwischen dem Gesamtvolum Permanganat und dem Oxalsäurevolum, mit 0,00789 multipliziert, gibt die Menge Tellurdioxyd in Gramm.

Die Oxalsäure wird durch die gebildete Tellursäure nicht oxydiert, wie man es von einer Substanz mit Hyperoxydcharakter, wie die Tellursäure, erwarten könnte.

Ist die Lösung salzsauer, so verdampft man sie mit etwas Schwefelsäure auf dem Wasserbade und erhitzt die stark konzentrierte Lösung noch einige Zeit auf dem Sand-

bade, um die letzte Spur Salzsäure zu verjagen. Eine Verflüchtigung von Tellurtetrabromid ist hierbei nicht zu befürchten. Mit der schwefelsauren Lösung des Rückstandes verfährt man wie vorhin beschrieben.

Tellurtetrabromid wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure sehr unvollständig zersetzt. Man erhitzt die Lösung zuerst mit überschüssiger Salpetersäure und verjagt diese durch Eindampfen mit Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen.

2. In alkalischer Lösung. Man löst das Tellurdioxyd in Natronlauge oder übersättigt den unter 1. durch Abdampfen mit Schwefelsäure erhaltenen Rückstand mit Natronlauge, versetzt wie unter 1., mit einem Überschuß von Permanganat, darauf mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, alsdann mit Oxalsäure, erwärmt auf 60° und titriert mit Permanganat.

Die Braunersche Methode zur Bestimmung der tellurigen Säure hat sich aufs beste bewährt. Im Abschnitt „Jodometrie" wird eine Abänderung beschrieben, durch die das Verdampfen der Salzsäure umgangen wird.

Bemerkungen zu Brauners Methode. — Die Untersuchungen Brauners haben das merkwürdige Resultat ergeben, daß die tellurige Säure ein Reduktionsmittel ist, welches Permanganat nur bis zur Manganistufe oder (in alkalischer Lösung) bis zum Mangandioxyd reduziert, während die meisten übrigen Reduktionsmittel bis zur Manganostufe reduzieren (abgesehen von MnO, das nur bis zu MnO_2 reduziert, S. 335). Dies ist um so merkwürdiger, als das Manganisulfat ein Körper ist, der sehr leicht weiter zu Manganosulfat reduziert wird. Nun haben anderseits die S. 290 erwähnten Untersuchungen von Gooch und Danner gezeigt, daß Permanganat unter gewissen Umständen, namentlich in Gegenwart von viel Schwefelsäure, schon eine Zersetzung unter Entwicklung von Sauerstoff erleidet, und daß dies sogar in Gegenwart starker Reduktionsmittel, wie Ferrosulfat und Oxalsäure, stattfindet. Es ist daher erklärlich, daß in Gegenwart eines so schwachen Reduktions-

mittels, wie die tellurige Säure, eine Zersetzung des Permanganats unter Entwicklung von Sauerstoff eintritt, wie sie tatsächlich von Brauner beobachtet wurde. Diese Erwägungen haben dann Gooch und Danner weiter dazu geführt, die Fehlerquelle der Braunerschen Methode, die die Aufstellung eines empirischen Faktors notwendig machte, zu beseitigen dadurch, daß sie die Menge Schwefelsäure so weit wie tunlich verminderten. Die Ausführung der Methode gestaltet sich dann in folgender Weise.

1. In saurer Lösung. Die Lösung des Tellurdioxyds in Natronlauge wird mit Schwefelsäure (1 : 1) versetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag eben gelöst ist, und darauf 1 ccm derselben Säure im Überschuß hinzugefügt. Die übrigen Operationen: Zusatz überschüssiger Permanganatlösung, überschüssiger Oxalsäure, Erwärmen und Titrieren sind dieselben wie bei Brauner S. 405.

2. In alkalischer Lösung. Die alkalische Lösung des Tellurdioxyds wird auf 100 ccm verdünnt, Permanganat im Überschuß hinzugefügt, darauf Schwefelsäure (1 : 1) nicht mehr als 5 ccm über die zur Neutralisation erforderliche Menge, Oxalsäure usw. wie vorhin.

Als Faktor zur Berechnung der Resultate wird in diesem Falle der theoretische 0,00798 benutzt (S. 406).

Titration der selenigen Säure mit Permanganat.

Diese Bestimmung wird nach F. A. Gooch und C. F. Clemons[1]) in ähnlicher Weise ausgeführt wie die der tellurigen Säure (s. vorhin). Zu der Lösung, die nicht mehr als 0,25 g SeO_2 und nicht mehr als 5% ihres Volums konzentrierte Schwefelsäure enthalten soll, fügt man $^1/_{10}$ n-Permanganat im Überschuß, wobei die Flüssigkeit durch Ausscheidung von braunen Manganhydroxyden sich trübt, darauf $^1/_{10}$ n-Oxalsäure bis zur Klärung, erhitzt auf nicht mehr als 50 oder 60° und titriert mit $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ bis zur Rotfärbung. Am besten gibt man der Oxalsäure bei der

1) The American Journal of Science (3) 50, 51 (1895).

Einstellung mit Permanganat denselben Säuregehalt und dieselbe Temperatur wie der Lösung beim Versuche.

In bezug auf die Reaktion zwischen Permanganat und seleniger Säure und auf die Berechnung gilt Ähnliches wie für die tellurige Säure. Obgleich die Reduktion des Permanganats durch die selenige Säure nur bis zu einer mittleren Oxydationsstufe des Mangans fortschreitet, verläuft die Gesamtreaktion doch so, daß schließlich nur Manganosalz vorhanden ist; der Berechnung kann daher die für Selen umgeformte Gleichung (1) S. 405 zugrunde gelegt werden:

$$\underset{316,06}{2\,KMnO_4} + \underset{5\,.\,111,2}{5\,SeO_2} + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,SeO_3 + 3\,H_2O,$$

woraus sich ähnlich, wie S. 406 die Proportion ergibt:

$$\underset{316,06}{g\,KMnO_4} : \underset{5\,.\,111,2}{g\,SeO_2} = \frac{31,606}{10\,.\,1000} : x, \text{ hieraus } x = 0,00556\text{ g } SeO_2,$$

d. h. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ entspricht 0,00556 g SeO_2, und die gesuchte Menge beträgt $(P + p - O)\,.\,0,00556$ g SeO_2 (vgl. S. 406).

Bemerkungen. Bei der Übertragung der Braunerschen Methode der Tellurbestimmung auf die Bestimmung der selenigen Säure fanden Gooch und Clemons, daß die als notwendig erkannte möglichst große Verminderung des Säuregehalts der Lösung (S. 409) einen anderen Übelstand im Gefolge hat. In der sehr schwach sauren Lösung wirkt nämlich der zur Hervorbringung der Endreaktion erforderliche geringe Überschuß von Permanganat auf das in großer Menge vorhandene Manganosalz unter Bildung von Mangandioxyd ein (Guyardsche Reaktion S. 335), so daß also zur Hervorbringung der Endreaktion eine größere Menge Permanganat zugesetzt werden muß. Dies durch einen vermehrten Zusatz von Schwefelsäure zu verhindern, geht aus den erwähnten Gründen nicht an; die Autoren haben daher ein anderes Mittel gewählt, indem sie die Titra-

tion des Oxalsäureüberschusses bei tunlichst niedriger Temperatur vornehmen. Bei der oben vorgeschriebenen Temperatur von 50 bis 60° wirkt der geringe Permanganatüberschuß so langsam auf das Manganosalz ein, daß eine scharfe Endreaktion zustande kommt, die wenigstens einige Minuten bestehen bleibt.

Bestimmung der Übermangansäure und der Chromsäure mit Permanganat.

Diese beiden Säuren und ihre Salze haben die Eigenschaft, durch arsenige Säure reduziert zu werden, die Übermangansäure bis zu Manganoxydul, die Chromsäure bis zu Chromoxyd. Darauf gründet sich die gemeinsame Methode zur Bestimmung der beiden Säuren: man reduziert mit einer gemessenen Menge arseniger Säure im Überschuß und titriert den Überschuß mit Permanganat zurück. Die bei der ersten Operation in Frage kommenden Reaktionen finden in folgenden Gleichungen ihren einfachsten Ausdruck:

$$2\,Mn_2O_7 + 5\,As_2O_3 = 4\,MnO + 5\,As_2O_5, \qquad (1)$$

$$4\,CrO_3 + 3\,As_2O_3 = 2\,Cr_2O_3 + 3\,As_2O_5. \qquad (2)$$

Die Reduktionen werden aber, wie weiter unten ausgeführt, in alkalischen Lösungen vorgenommen und verlaufen daher nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{316{,}06}{2\,KMnO_4} + \underset{5\,.\,\frac{197{,}92}{2}\,As_2O_3}{5\,Na_3AsO_3} + 3\,H_2O = 2\,KOH + 2\,Mn(OH)_2 + 5\,Na_3AsO_4, \qquad (3)$$

$$\underset{294{,}4}{K_2Cr_2O_7} + \underset{3\,.\,\frac{197{,}92}{2}\,As_2O_3}{3\,Na_3AsO_3} + 4\,H_2O = 2\,KOH + 2\,Cr(OH)_3 + 3\,Na_3AsO_4. \qquad (4)$$

Die Rücktitration des Überschusses von arseniger Säure mit Permanganat verläuft nach Gleichung (1) und (3).

Zur Darstellung der Arsenlösung geht man von dem leicht rein zu erhaltenden Arsentrioxyd aus. Nach Gleichung (3) entsprechen ($5 \cdot \frac{197,92}{2} =$) 494,8 g As_2O_3 316,06 g $KMnO_4$, und nach Gleichung (4) entspricht dieselbe Menge As_2O_3 $\frac{5}{3}$ 294,2 g $K_2Cr_2O_7$. Man löst 4,948 g As_2O_3 unter Zufügen von etwa 10 g NaOH in Wasser auf und verdünnt auf 1000 ccm. Dann reduziert 1 ccm dieser alkalischen Arsenitlösung 0,0031606 g $KMnO_4$ und 0,004903 g $K_2Cr_2O_7$.

Als Permanganatlösung zur Rücktitration des Arsenitüberschusses benutzt C. Reichard, von dem die Methoden herrühren[1]), eine ziemlich verdünnte Lösung, die ca. 1,1 g $KMnO_4$ im Liter enthält. Diese Lösung braucht natürlich keine genau gewogene Menge Substanz zu enthalten, da ihr Wirkungswert gegenüber der Arsenitlösung durch Titration festgestellt wird. Man mißt 20 ccm Arsenitlösung ab, säuert stark mit Schwefelsäure an und titriert mit der Permanganatlösung bis zur schwachen Rotfärbung. Hieraus ergibt sich: 1 ccm Permanganat entspricht C ccm Arsenitlösung.

Bestimmung von Permanganat. Handelt es sich z. B. um die Bestimmung von Kaliumpermanganat, so versetzt man die Lösung von 0,05 bis 0,3 g Salz in 5 bis 30 ccm Wasser mit 20 bis 100 ccm Arsenitlösung (aus dem Wirkungswerte dieser Lösung, 1 ccm = 0,00316 g $KMnO_4$, s. oben läßt sich das anzuwendende Volum V berechnen), löst den Niederschlag, der sich durch Bildung von Manganihydroxyd schnell braun färbt, durch Ansäuern mit Schwefelsäure und titriert mit der oben angegebenen Permanganatlösung den Überschuß des Arsenits zurück. Werden hierzu P ccm Permanganat verbraucht, so betrug der Arsenitüberschuß C P ccm, demnach das zur Reduktion verbrauchte Volum

1) Chem.-Ztg. 23, 801 (1899) für $KMnO_4$, u. 24, 563 (1900) für $K_2Cr_2O_7$.



(V — C P) ccm Arsenit; die angewandte Menge Kaliumpermanganat enthielt also (V — C P) 0,00316 g $KMnO_4$, woraus sich der Prozentgehalt berechnen läßt.

Bestimmung von Chromat. Soll z. B. der Gehalt eines Kaliumdichromats an reinem Salz bestimmt werden, so versetzt man die Lösung von 0,1 bis 0,25 g Substanz mit 25 bis 63 ccm Arsenitlösung, allgemein mit V ccm (s. vorhin), erhitzt zum Sieden und erhält längere Zeit bei dieser Temperatur. Die Anwendung von Wärme ist hier notwendig, weil die Reduktion der Chromsäure durch arsenige Säure in der Kälte viel langsamer erfolgt als die der Übermangansäure; die Lösung bleibt längere Zeit gelb gefärbt und wird dann allmählich grün, unter Abscheidung von Chromhydroxyd, welches bekanntlich aus der Lösung in Alkalilauge beim Kochen ausfällt. Man säuert stark mit Schwefelsäure an, wobei aber das Chromhydroxyd sich auffallenderweise nur schwierig löst. Es ist indessen nicht nötig, den Niederschlag vollständig zu lösen; es genügt, ihn mit siedendem Wasser durch Dekantieren auszuwaschen. Die Lösung wird mit dem Waschwasser vereinigt und nach Zusatz von Schwefelsäure so weit verdünnt, daß sie hellgrün erscheint. Beim Titrieren mit Permanganat ändert sich die Farbe, und von da ab setzt man das Permanganat tropfenweise zu, bis als Endreaktion eine violette Färbung auftritt. Die Berechnung ist ähnlich der vorhergehenden; sie unterscheidet sich nur durch den Faktor, der hier 0,004903 ist, so daß die titrierte Menge Dichromat (V — C P) 0,004903 g $K_2Cr_2O_7$ enthält (vgl. s. oben).

Die Methode eignet sich auch zur Analyse unlöslicher Chromate, wie Wismut-, Quecksilberchromat; namentlich auch des Bleichromats, weil dieses infolge Bildung von Natriumplumbat sich in der alkalischen Flüssigkeit auflöst.

Wie Chromate sich auf jodometrischem Wege bestimmen lassen, wird im Abschnitt Jodometrie beschrieben; dort wird ebenfalls gezeigt, wie der Arsenitüberschuß bei den vorstehenden Methoden jodometrisch bestimmt werden kann.

Die Chromsäure kann anstatt mit arseniger Säure auch mit Ferrosalz reduziert und dessen Überschuß mit Permanganat zurücktitriert werden. Die Umsetzung zwischen Chromsäure und Eisenoxydul wird am einfachsten dargestellt durch das Schema:

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3. \qquad (1)$$

Die vollständige Reaktion in schwefelsaurer Lösung zeigt die Gleichung:

$$\underset{294,2}{K_2Cr_2O_7} + \underset{6\,.\,55,85\,Fe}{6\,FeSO_4} + 7\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3$$
$$+ 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O. \qquad (2)$$

Die Ferrolösung bereitet man durch Auflösen von 25 g Eisenvitriol in 500 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4); zu der filtrierten Lösung fügt man noch 250 ccm konzentrierte Schwefelsäure und füllt nach dem Erkalten zu 1000 ccm auf.

Die Permanganatlösung kann fünftelnormal sein ($\frac{31,606}{5}$ g $KMnO_4$ im Liter), oder rund 6 g Salz im Liter enthalten, da ihr Eisentiter ohnehin nach einer der gewöhnlichen Methoden festgestellt werden muß (S. 303 ff). Den Wirkungswert der Ferrolösung gegen dieses Permanganat bestimmt man in folgender Weise. Man bringt 1,5 Liter gewöhnliches Wasser in eine weiße Steingut- oder Porzellanschale, säuert mit etwa 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure an und rötet die Flüssigkeit schwach mit der Permanganatlösung; darauf gibt man 50 ccm der Ferrolösung hinzu, und titriert bis zu dem vorhin erzeugten rosa Farbenton, wozu C ccm Permanganat verbraucht werden.

Man stellt nun wieder die Mischung von Wasser und Schwefelsäure her, rötet leicht mit Permanganat und fügt eine bekannte Menge des zu untersuchenden Chromats, fest oder in Lösung, hinzu. Nachdem man noch 50 ccm Ferrolösung zugesetzt hat, titriert man mit Permanganat bis zur violetten Färbung (vgl. S. 413), wozu C′ ccm ver-

braucht werden. Ist der Eisentiter der Permanganatlösung T_{Fe}, so waren bei der ersten Titration $C\,T_{Fe}$ g und bei der zweiten $C'T_{Fe}$ g Eisen vorhanden; somit sind $(C - C')$ T g Eisen zur Reduktion des Chromats verbraucht worden. Aus der Gleichung (2) (S. 414) ergibt sich:

$$\begin{array}{ccc} \text{g Fe} & K_2Cr_2O_7 & \\ 6 \,.\, 55{,}85 : & 294{,}2 & = (C - C')\,T\,g : x, \text{ woraus} \end{array}$$

$$x = 0{,}8779\,(C - C')\,T\,g\;K_2Cr_2O_7.$$

Bei der Aufschließung des Chromeisensteins erhält man alkalische Chromatlösungen, die zur Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure übersättigt werden. Um die Einwirkung der Salzsäure auf das Permanganat zu verhindern, fügt man zu dem $1^1/_2$ Liter Wasser bei beiden Titrationen 60 ccm der Mangansulfatlösung S. 326 anstatt der 10 ccm Schwefelsäure.

Bestimmung des Chromoxyds mit Permanganat. Chromisalz wird in alkalischer Lösung durch Permanganat zu Chromat oxydiert, wobei das Ende der Reaktion durch das Auftreten der gelben Farbe des Alkalichromats angezeigt wird. Dabei bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich aber in der heißen Flüssigkeit schnell genug absetzt, um die Farbe der Lösung erkennen zu lassen. Es ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt, ob der Niederschlag aus Mangandioxyd oder Manganihydroxyd besteht. Nach Ed. Donath[1]) entsteht Mangandioxyd nach dem Schema:

$$Mn_2O_7 + Cr_2O_3 = 2\,CrO_3 + 2\,MnO_2, \text{ oder} \qquad (1)$$

$$2\,KMnO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 8KOH = 3\,K_2SO_4 + 2\,K_2CrO_4 + 2\,MnO_2 + 4\,H_2O.$$

Nach G. Giorgis[2]) besteht der Niederschlag aus Manganihydroxyd:

$$3\,Mn_2O_7 + 4\,Cr_2O_3 = 3\,Mn_2O_3 + 8\,CrO_3, \text{ oder} \qquad (2)$$

$$6\,KMnO_4 + 4\,Cr_2(SO_4)_3 + 34\,KOH = 12K_2SO_4 + 6Mn(OH)_3 + 8\,K_2CrO_4 + 8\,H_2O.$$

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. 14, 982 (1881).

2) Chem. Centr.-Bl. 1893, 442.

Da eine gewisse Menge Permanganat ($3\,Mn_2O_7$) nach Gleichung (1) $3\,Cr_2O_3$, nach Gleichung (2) aber $4\,Cr_2O_3$ entspricht, so läßt sich der Wirkungswert der Permanganatlösung nicht aus ihrem Titer berechnen, sondern muß empirisch mit einer Chromilösung von bekanntem Gehalt bestimmt werden; denn es ist nach dem eigentümlichen Verhalten des Permanganats wahrscheinlich, daß keine bestimmte Oxydationsstufe des Mangans, sondern ein Gemenge von mehreren gebildet wird.

Die Oxydation des Chromisalzes zu Chromat in alkalischer Lösung wird nach Giorgis dazu benutzt, Chrom vom Eisen bei der Analyse des Chromstahls zu trennen und auch das Chrom zu titrieren. Die Lösung von 10 g Stahl in einem Gemisch von 3 Vol. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,13) und 1 Vol. Salpetersäure (spez. Gew. 1,14) wird auf ein Liter verdünnt. 250 ccm dieser Lösung macht man mit Natronlauge schwach alkalisch, erwärmt und fügt Permanganat bis zur Rötung hinzu, wodurch man sicher ist, alles Chromisalz, in Gegenwart des Ferrihydroxydniederschlages, zu Chromat oxydiert zu haben. Damit das Permanganat dabei zu Mangandioxyd oder Manganihydroxyd reduziert wird (s. die obigen Gleichungen), darf die Lösung nicht zu stark alkalisch sein, weil sich sonst grünes Manganat bildet.

Nach dem Erkalten zersetzt man das überschüssige Permanganat durch Wasserstoffsuperoxyd, wobei das Chromat, weil es sich in alkalischer Lösung befindet, nicht reduziert wird[1]). Man verdünnt die Flüssigkeit auf 500 ccm, filtriert 400 ccm durch ein trocknes Filter ab, säuert mit Schwefelsäure an und reduziert mit schwefliger Säure oder mit Natriumhydrosulfit $NaHSO_3$ zu Chromisalz.

Nachdem man die überschüssige schweflige Säure verjagt und die Lösung konzentriert hat, bringt man sie auf

1) In saurer Lösung wird Chromat bekanntlich vorübergehend zu Überchromsäure, H_3CrO_8, oxydiert; die blaue Farbe geht allmählich in die grüne der Chromilösung über.

200 oder 100 ccm, je nach dem Chromgehalt, und füllt eine Bürette mit dieser Lösung.

Zur Bereitung des Permanganats löst man 40 g Kaliumcarbonat, 3,5 g Kaliumhydroxyd und 6 g Kaliumpermanganat in Wasser und verdünnt auf 1 Liter. Von dieser Lösung erhitzt man 10 ccm in einer Porzellanschale zum Kochen und läßt die Chromilösung aus der Bürette zufließen. Die Permanganatlösung entfärbt sich allmählich und nimmt eine der abnehmenden Permanganat- und der zunehmenden Chromatmenge entsprechende Mischfarbe an, bis das Auftreten der goldgelben Färbung das Ende der Reaktion anzeigt.

Den Wirkungswert der Permanganatlösung bestimmt man in derselben Weise mittels einer Chromisulfatlösung, die man, wie vorhin beschrieben, aus einer gewogenen Menge Kaliumdichromat durch Reduktion mit schwefliger Säure erhalten hat.

G. v. Knorre[1]) oxydiert Chromisalz durch Persulfat zu Chromsäure nach dem Schema:

$$Cr_2O_3 + 3\,K_2S_2O_8 = 2\,CrO_3 + K_2SO_4 + 3\,SO_3. \qquad (1)$$

Nachdem der Persulfatüberschuß durch Kochen zerstört worden ist, wird eine gemessene Menge Ferrosulfatlösung im Überschuß hinzugefügt, wodurch die Chromsäure wieder zu Chromisalz reduziert wird:

$$\underset{2.52Cr}{2\,CrO_3} + \underset{6.55,85Fe}{6\,FeSO_4} + 6\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O. \qquad (2)$$

Der Überschuß des Ferrosalzes wird mit Kaliumpermanganat zurücktitriert.

Die Methode ist von großem Wert für die Stahlanalyse, weil man danach das Chrom neben Mangan und neben Wolfram bestimmen kann.

---

1) Stahl u. Eisen 27, 1251 (1907), wo auch die frühere Literatur angegeben ist.

Chrombestimmung bei Anwesenheit von Mangan. Je nach der Menge von Chrom wägt man 1 bis 10 g Stahlspäne ein und löst sie in Schwefelsäure (1 : 5) anfangs unter gelindem Erwärmen, zuletzt in der Siedehitze, wobei sich zuerst das Eisen, gegen Ende das Chrom löst. Bei hochprozentigem Chromstahl und bei Ferrochrom muß konzentriertere Säure angewandt werden. Zur Oxydation des Ferrosalzes versetzt man die noch heiße Lösung allmählich mit kleinen Mengen Salpetersäure und erhitzt zum Sieden, bis alles Eisen oxydiert ist. Die überschüssige Schwefelsäure muß mit Ammoniak oder Sodalösung abgestumpft werden, weil das Chrom in zu stark saurer Lösung nicht vollständig oxydiert wird. Darauf versetzt man mit 40 ccm Persulfatlösung (120 g $(NH_4)_2S_2O_8$ im Liter) oder mit 5 g festem Salz, verdünnt auf 400 bis 500 ccm und erhitzt nach Zusatz von 20 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,16 bis 1,18) 20 bis 30 Minuten lang zum Sieden. Eine gewisse Menge freier Schwefelsäure muß vorhanden sein, um das Ausfallen von basischem Ferrisulfat möglichst zu verhindern. Enthält die Probe kein Mangan, so erhitzt man nach dem Zusatz des Persulfats zunächst 10 Minuten lang zum Sieden, läßt auf 50° abkühlen und fügt nochmals Persulfat, etwa die Hälfte der zuerst zugesetzten Menge, hinzu, wonach man noch 20 Minuten lang im Sieden erhält. Alsdann ist die Oxydation des Chroms sicher vollständig. Enthält die Probe aber Mangan, so scheidet sich dieses bei der zuerst beschriebenen Operation als Mangandioxydhydrat aus, und hierin hat man ein sicheres Zeichen dafür, daß alles Chrom oxydiert ist, weil sich vorher kein Manganniederschlag bildet. Man kann daher zu manganfreien Proben auch etwas Mangansulfat hinzufügen, um die Vollständigkeit der Oxydation zu erkennen. In jedem Falle muß der Manganniederschlag auf einem dichten Filter abfiltriert und ausgewaschen werden; rührt er von ursprünglich vorhandenem Mangan her, so kann er zur Manganbestimmung benutzt werden.

Man fügt nun zu der stark verdünnten chromsäurehaltigen Lösung ein gemessenes Volum C_E Eisenvitriol-

lösung (etwa 25 g Salz im Liter), und zwar so viel, daß die Lösung rein grün wird, und titriert den Überschuß des Ferrosalzes mit einer $^1/_{10}$ n-Permanganatlösung zurück; die Endreaktion besteht wegen der grünen Färbung der Chromilösung nicht in der gewöhnlichen Rosafärbung, sondern in einer bläulichen Mischfärbung.

Da die Eisenvitriollösung nicht lange unverändert bleibt, so muß ihr Wirkungswert gegen das Permanganat kurz vor dem Versuch festgestellt werden.

Berechnung. Aus der Gleichung (2) ergibt sich:

$$\underset{\text{g Fe}}{3 \,.\, 55{,}85} : \underset{\text{g Cr}}{52{,}0} = 1 : x, \quad \text{woraus } x = 0{,}3104,$$

d. h. 1 g Eisen entspricht 0,3104 g Chrom.

Bei der Einstellung verbrauchen C_E ccm Eisenvitriollösung C_P ccm Permanganat.

Bei der Titration der mit C_E ccm Eisenvitriollösung versetzten Chromlösung verbraucht der Überschuß des Ferrosalzes C_P' ccm Permanganat; somit entsprechen $(C_P - C_P')$ ccm Permanganat dem Volum Eisenvitriollösung, das zur Reduktion der Chromsäure verbraucht wurde.

Ist nun der Eisentiter des Permanganats T_{Fe}, d. h. entspricht 1 ccm Permanganat T_{Fe} g Eisen, so zeigt der Permanganatverbrauch $(C_P - C_P')\, T_{Fe} \,.\, 0{,}3104$ g Chrom an.

Wichtige Vorsichtsmaßregeln bei der Operation sind: vollständige Zerstörung des Persulfatüberschusses durch langes Kochen, damit das Ferrosalz nicht durch Persulfat oxydiert wird, und starke Verdünnung der Lösung bei der Titration, damit die Endreaktion genügend scharf wird.

Chrombestimmung bei Anwesenheit von Wolfram. Die Methode beruht auf der Überführung der unlöslichen Wolframsäure in die lösliche Phosphorwolframsäure. Die nachfolgende Methode stammt von P. Bogoluboff[1]) her und eignet sich zur Schnellbestimmung des

1) Mitgeteilt durch H. Wdowiszewski in der Chem.-Ztg. 34, 1365 (1910).

Chroms im Chromwolframstahl bei gleichzeitiger Untersuchung vieler Stahlproben.

Man übergießt 1 bis 2 g Späne in einem 500 bis 600 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 10 bis 15 ccm (auf 1 g Späne) einer Natriumphosphatlösung, die 1,5 g Salz in 10 ccm enthält, und fügt 7 bis 8 ccm (auf 1 g Späne) Schwefelsäure (spez. Gew. 1,65) und 5 ccm Wasser hinzu. Wenn unter Anwendung mäßiger Wärme alles zersetzt ist, erhitzt man etwas stärker und fügt 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) hinzu. Hierdurch wird das ausgeschiedene metallische Wolfram zu Wolframsäure oxydiert, die sich in Gegenwart des Natriumphosphats in Form von Phosphorwolframsäure auflöst. Die vollständig klare Flüssigkeit wird mit 300 bis 500 ccm heißem Wasser verdünnt, mit 3 bis 5 g festem Ammoniumpersulfat versetzt und in mäßigem Sieden erhalten, bis der überschüssige Sauerstoff entfernt und das Persulfat vollständig zersetzt ist. Nach dem Erkalten titriert man, wie üblich, mit Eisenvitriol oder Mohrschem Salz und Permanganat. Das ganze Verfahren nimmt nicht mehr als 2 Stunden in anspruch. Wdowiszewski hält es für besser, vor dem Titrieren noch einige Kubikzentimeter Schwefelsäure hinzuzufügen.

Titration des Urans mit Kaliumpermanganat.

Die von A. Belohoubek[1]) herrührende Methode hat Ähnlichkeit mit der Eisentitration. Man reduziert die Uranylsalze mit Zink und Schwefelsäure zu Uranosalz und oxydiert dieses mit Permanganat wieder zu Uranylsalz. Den Reduktions- und Oxydationsvorgang veranschaulichen folgende Gleichungen:

$$UO_2SO_4 + Zn + 2\,H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + ZnSO_4 + 2\,H_2O,$$

$$\underset{316{,}06}{2\,KMnO_4} + \underset{5\,.\,238{,}5\,U}{5\,U(SO_4)_2} + 2\,H_2O = 2\,KHSO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,UO_2SO_4 + H_2SO_4.$$

---

1) Journ. f. prakt. Chemie 99, 231 (1866).

Bringt man die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Uranylsulfat mit Zink zusammen, so geht die gelbe Farbe der Uranylsalze in die grüne der Uranosalze über, allein das Ende der Reduktion ist an der Farbenänderung nicht zu erkennen; man muß vielmehr der Sicherheit halber das Zink längere Zeit in der Wärme einwirken lassen. Außerdem hatte Belohoubek noch empfohlen, nur das Sulfat oder Chlorid des Urans anzuwenden; bei der Reduktion des Nitrats bilden sich wahrscheinlich niedrige Oxydationsstufen des Stickstoffs, die reduzierend auf Permanganat einwirken.

E. F. Kern[1]) empfahl die Methode als die schnellste zur Bestimmung des Urans. Die Reduktion gelingt gleich gut mit Zink, Aluminium oder Magnesium; jedoch führte Kern die Titration in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd aus; er befürchtete also die Oxydation der reduzierten Uranolösung durch den Luftsauerstoff. Dieser Autor bestätigte auch die von Zimmermann schon gefundene Tatsache (S. 444), daß bei der Behandlung von salzsauren Uranlösungen, also von Uranylchlorid UO_2Cl_2, mit den genannten Metallen die Reduktion weiter geht als bis zu Uranochlorid UCl_4; sie geht zuweilen bis zu UCl_3. Daher sind die salzsauren Lösungen zu dieser Bestimmung ungeeignet (vgl. S. 444).

Nun hat aber O. S. Pulman[2]) gefunden, daß auch in schwefelsaurer Lösung die Reduktion unter Umständen weiter geht als bis zur Uranostufe UO_2, die in obiger Gleichung angenommen wird und auf die sich die Berechnung gründet; daß jedoch, wenn man nicht in der Kohlendioxydatmosphäre, sondern an der Luft arbeitet, der unter die Uranostufe reduzierte Anteil wieder zu dieser Stufe zurückoxydiert wird, und daß die Uranostufe beständig genug ist, um während der Titration keine merkliche Oxydation durch den Luftsauerstoff zu erleiden. (Ähnliches Verhalten zeigen die Molybdänlösungen, vgl. S. 384).

Um sich auch über den letztgenannten Punkt Klarheit

---

1) Journ. Americ. Chem. Soc. 23, 685 (1901).

2) Amer. Journ. of Science (4) 16, 229 (1903).

zu verschaffen, haben N. N. McCoy und H. H. Bunzel[1]) die Geschwindigkeit der Oxydation von Uranolösungen durch Luft untersucht und gefunden, daß Uranolösungen schneller oxydiert werden als Ferrolösungen; durch einen passenden Zusatz von Schwefelsäure zur Uranolösung kann man die Oxydation jedoch genügend verlangsamen, um richtige Resultate zu erhalten.

Unter Benutzung der erwähnten Tatsachen führen die letztgenannten Autoren die Bestimmung des Urans in folgender Weise aus. Ist das zu untersuchende Salz nicht Uranylsulfat, so wandelt man es durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat um und verdünnt die Lösung, so daß 50 ccm etwa 0,3 g Uran enthalten. Dieses Volum verdünnt man weiter mit 50 bis 60 ccm Wasser, fügt 20 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzu und gießt das Ganze auf etwa 100 g reines Zink. Um das Zink aktiver zu machen, hat man es vorher in Stäbchen von etwa 2 cm Länge mit einer einprozentigen Kupfersulfatlösung übergossen, wodurch das bekannte Kupferzinkelement gebildet wird. Man erwärmt bis fast zum Sieden, wobei die gelbe Farbe zuerst in die grüne übergeht; allmählich nimmt die Lösung infolge Bildung einer geringen Menge Salz des dreiwertigen Urans, $U_2(SO_4)_3$ einen hellbraunen Ton an; hieran erkennt man, daß die Reduktion zu weit gegangen ist. Nach 15 Minuten wird in eine große Porzellanschale filtriert und das Zink mit kalter Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure + 10 Vol. Wasser) gewaschen. Während des Filtrierens und Waschens färbt sich die Lösung grün; man verdünnt sie auf ungefähr 300 ccm und titriert mit $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ bis zur Rosafärbung.

Aus der zweiten Gleichung ergibt sich:

$$\begin{array}{cccc} g\ KMnO_4 & g\ U & 1\ ccm\ ^1/_{10}\ n\text{-}KMnO_4 & \\ 316{,}06 & :\ 5\ .\ 238{,}5 = & \dfrac{31{,}606}{10\ .\ 1000} & :\ x,\ \text{woraus} \end{array}$$

$$x = 0{,}01193\ g\ U,$$

d. h. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ entspricht 0,01193 g U.

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 367 (1909).

Anstatt die Uranyllösung, wie vorhin angegeben, unter Erhitzen im Kolben zu reduzieren, kann man sie auch nach Kern und Pulman in heißem Zustande langsam durch den Jonesschen Reduktor [1]) fließen lassen. Diese Operation erfordert jedoch eine Stunde; die vorhin beschriebene ist daher der schnelleren Ausführung halber vorzuziehen.

Titration des Thalliums mit Permanganat.

Die von J. E. Willm [2]) zuerst angegebene Methode, die auf der Titration des Thallochlorids beruht, ist von mehreren Autoren geprüft und als genau befunden worden. Von Wichtigkeit ist, daß die Titration nur in salzsaurer Lösung geschehen kann; die Versuchsbedingungen müssen daher so gewählt werden, daß durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Permanganat kein Fehler entsteht. Liegen, was selten der Fall ist, Thallisalze vor, so müssen sie durch Erwärmen mit schwefliger Säure zu Thallosalzen reduziert werden, wonach der Überschuß von schwefliger Säure durch anhaltendes Kochen entfernt wird:

$$TlCl_3 + H_2SO_4 + H_2O = TlCl + H_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Diese Reduktion erfolgt mit der größten Leichtigkeit. Die Oxydation mit Permanganat beruht auf der Gleichung:

$$\underset{316,06}{2\,KMnO_4} + \underset{5\,.\,204\,Tl}{5\,TlCl} + 16\,HCl = 2\,KCl + 2\,MnCl_2 + 5\,TlCl + 8\,H_2O.$$

Die titrierte Thalliummenge ergibt sich indes nicht,

1) Ein 10 mm weites und 500 mm langes, mit granuliertem Zink gefülltes Rohr steckt mit seinem ausgezogenen Ende im Stopfen eines Kolbens, der mit der Saugpumpe verbunden ist. Die zu reduzierende Lösung wird aus einem Becherglase durch ein gebogenes Glasrohr, das durch einen Stopfen mit dem oberen Ende des Reduktionsrohres verbunden ist, mit der gewünschten Geschwindigkeit auf das Zink fließen gelassen (Näheres s. A. Classen, Ausgewählte Methoden II, 793).

2) Ann. Chim. et Phys. (4) 5, 5 (1865).



wie gewöhnlich, einfach aus der verbrauchten Menge Permanganat; nach der aus der vorstehenden Gleichung abgeleiteten Proportion:

$$\begin{array}{llll} \text{g } KMnO_4 & \text{g Tl} & 1 \text{ ccm } {}^1/_{10} \text{ n-}KMnO_4 & \\ 316{,}06 & : 5 \,.\, 204 = & \dfrac{31{,}606}{10 \,.\, 1000} & : x, \end{array}$$

würde sich ergeben, daß 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ 0,0102 g Tl entspricht. Nach L. F. Hawley[1]) und W. J. Müller[2]) variiert dieser Faktor jedoch mit der Thalliummenge; eine Erklärung hierfür ist noch nicht gefunden worden. Man muß sich daher vorläufig mit der empirischen Regel begnügen, daß die zu titrierende Lösung nicht unter 0,1 g Tl enthalten darf. Bei geringeren Mengen müßte ein viel kleinerer Faktor benutzt werden. Willm konnte diese Unregelmäßigkeiten nicht beobachten, weil er mit Mengen von ungefähr 1 g Tl arbeitete, ebenso wenig A. Noyes[3]), der 0,1 g anwandte. Nach Hawley, der zuerst darauf aufmerksam gemacht hat, sind die Resultate genau, wenn man den Titer des Permanganats auf eine reine Thallolösung einstellt, bei der Bestimmung wenigstens 0,1 g Tl in Lösung hat und überhaupt Titerstellung und Bestimmung unter möglichst gleichen Bedingungen ausführt. Müller hat die Angaben Hawleys bestätigt und weiter gefunden, daß selbst bei Mengen von 0,1 bis 0,4 g Tl der Faktor des Permanganats um 0,4% zu hoch ist, wenn man dieses auf Natriumoxalat einstellt. Stellt man jedoch auf reines Thallosalz ein, so sind die Resultate für Mengen von 0,1 bis 0,4 g Tl ohne Korrektion genau.

Nach Müller verfährt man in folgender Weise. Eine Menge Thallosalz, die 0,1 bis 0,4 g Tl enthält, wird in 200 bis 300 ccm Wasser auf dem Wasserbad gelöst (100 Teile Wasser von 15° lösen 0,353 g TlCl); die Lösung wird auf ungefähr 65° abgekühlt, mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und mit $^1/_{10}$ n oder annähernd $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$

1) Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 300 (1907).

2) Chem.-Ztg. 32, 297 (1909).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 608 (1892).

titriert. Die Endreaktion ist in der vollständig farblosen Lösung noch deutlicher als beim Titrieren von Ferrolösungen.

Zur Einstellung der Permanganatlösung auf eine Lösung von Thallosalz geht Hawley vom Thallosulfat Tl_2SO_4 aus; dieses Salz krystallisiert leicht und kann durch Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen von eingeschlossenem Wasser (Mutterlauge) befreit werden. Müller benutzt Thallochlorid; man löst metallisches Thallium in Salpetersäure, entfernt Spuren von Blei durch Schwefelwasserstoff und fällt die konzentrierte Lösung mit Salzsäure. Das gewaschene Thallochlorid wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser rein erhalten.

Die Temperatur von annähernd 65° ist die zweckmäßigste; bei gewöhnlicher Temperatur wird das Permanganat nicht vollständig reduziert, bei höherer Temperatur (75°) wird es schon durch die Salzsäure angegriffen.

Titration des Cers mit Permanganat.

I. Die Salze des dreiwertigen Cers, die sich vom Cersesquioxyd Ce_2O_3 ableiten und Cerosalze genannt werden, lassen sich leicht in die vom Cerdioxyd CeO_2 sich ableitenden Cerisalze des vierwertigen Cers umwandeln, und umgekehrt. Die am meisten vorkommenden Salze sind die Cerosalze; sie lassen sich jedoch nicht auf gewöhnliche Weise durch Oxydation mit Permanganat titrieren (s. weiter unten). G. v. Knorre[1]) hat dagegen eine genaue indirekte Bestimmung angegeben, die darauf beruht, Cerisalz durch eine gemessene Menge Wasserstoffsuperoxyd zu Cerosalz zu reduzieren, und den Überschuß des Wasserstoffsuperoxyds mit Permanganat zu messen. Die Lösungen der Cerisalze sind gelb bis orange gefärbt; sie werden durch Wasserstoffsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt und unter Sauerstoffentwicklung zu Cerosalz reduziert nach der Gleichung:

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, 685, 717; Ber. d. deutschen chem. Ges. 33, 1924 (1900).



$$2\,Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2. \qquad (1)$$

Es kommt also vor allem darauf an, das Cerosalz zu Cerisalz zu oxydieren. W. Gibbs hatte zu diesem Zweck Kochen mit verdünnter Salpetersäure und wenig Bleisuperoxyd, wobei die Lösung sich gelb färbt, empfohlen. Diese Reaktion ist nach v. Knorre wertvoll für den Nachweis des Cers, verläuft aber niemals quantitativ. Als bestes Oxydationsmittel haben sich nach v. Knorre Persulfate bewährt, und zwar ist Ammoniumpersulfat wegen seiner größeren Löslichkeit dem Kaliumsalz vorzuziehen. Die Persulfate zerfallen beim Kochen in schwach saurer Lösung in Sulfat, Schwefelsäure und Sauerstoff nach der Gleichung:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + O.$$

Ist Cerosalz vorhanden, so wird es durch den nascierenden Sauerstoff zu Cerisalz oxydiert.

$$Ce_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2S_2O_8 = 2\,Ce(SO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4.$$

Die Reaktion ist eine der schärfsten qualitativen Reaktionen auf Cer, auch neben Lanthan, Didym, Thor usw., nur darf die Lösung nicht zu sauer sein, weil sich sonst aus der Überschwefelsäure in der Wärme Wasserstoffsuperoxyd bilden kann:

$$H_2S_2O_8 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + H_2O_2,$$

welches das Cerisalz wieder zu Cerosalz reduziert, s. oben.

Eine zweite Bedingung bei Ausführung der Titration ist die Abwesenheit eines Persulfatüberschusses, weil dieser zersetzend auf das hinzugefügte Wasserstoffsuperoxyd einwirken würde. Demgemäß verfährt man in folgender Weise.

Man säuert die Cerolösung mit einer möglichst geringen Menge verdünnter Schwefelsäure an, die indes genügen muß, um beim Sieden das Ausfallen von basischem Cerisulfat zu verhindern. Darauf fügt man von einer Ammoniumpersulfatlösung (etwa 3 g Salz auf 0,2 bis 0,3 g Cer) ungefähr die Hälfte hinzu und erhitzt ein bis zwei Minuten zum Sieden; alsdann kühlt man durch Eintauchen in kaltes

Wasser auf 40 bis 60° ab, fügt die Hälfte der übrig gebliebenen Persulfatlösung hinzu und kocht wieder einige Minuten. Nach abermaligem Abkühlen auf 40 bis 60° setzt man den Rest der Lösung hinzu und erhitzt noch 10 bis 15 Minuten zum Sieden. Gegen Ende fügt man zu der siedenden Flüssigkeit noch etwas mehr verdünnte Schwefelsäure hinzu, um das überschüssige Persulfat möglichst vollständig zu zerstören.

Nach vollständigem Erkalten läßt man zu der nunmehr alles Cer als Cerisalz enthaltenden gelben Lösung das titrierte Wasserstoffsuperoxyd aus der Bürette fließen, bis eben Entfärbung eintritt, und titriert den Überschuß sofort mit Permanganat zurück.

Zur Berechnung dienen folgende Gleichungen:

$$\underset{10\,.\,140{,}25\text{ g Ce}}{5\,.\,2\,Ce(SO_4)_2} + 5\,H_2O_2 = \ldots\ldots \text{ (S. 426)} \qquad (1)$$

$$\underset{316{,}06}{2\,KMnO_4} + 5\,H_2O_2 = \ldots\ldots \text{ (S. 389)} \qquad (2)$$

$$\underset{316{,}06}{2\,KMnO_4} + \underset{10\,.\,55{,}85\text{ g Fe}}{10\,FeSO_4} = \ldots\ldots \text{ (S. 300)} \qquad (3)$$

Hat man (nach S. 389) den Wirkungswert des Wasserstoffsuperoxyds mit der titrierten Permanganatlösung ermittelt, so weiß man also, die zugesetzte Menge Wasserstoffsuperoxyd entspricht C ccm Permanganat. Wurden ferner c ccm Permanganat zum Zurücktitrieren des Überschusses von Wasserstoffsuperoxyd verbraucht, so entspricht das vorhandene Cer (C — c) ccm Permanganat.

Ist das Permanganat genau $^1/_{10}$ normal, so ergibt sich aus den Gleichungen (1) und (2):

g $KMnO_4$ g Ce   1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$

$$316{,}06 : 10\,.\,140{,}25 = \frac{31{,}606}{10\,.\,1000} : x, \text{ woraus}$$

$$x = 0{,}01403,$$

d. h. 1 ccm $^1/_{10}$ n $KMnO_4$ entspricht 0,01403 g Ce; es waren also vorhanden (C — c) 0,01403 g Ce.

Ist von der Permanganatlösung der Eisentiter bekannt, d. h. weiß man: 1 ccm Permanganat entspricht T_{Fe} g Eisen, so ergibt sich aus den Gleichungen (1) und (3) (unter Vermittelung von 2):

$$\overset{\text{g Fe}}{10 \cdot 55{,}85} : \overset{\text{g Ce}}{10 \cdot 140{,}25} = (C - c)\, T_{Fe} : x, \text{ woraus}$$

$$x = \frac{(C - c)\, T_{Fe}\, 140{,}25}{55{,}85} \text{ g Ce}.$$

Wie die letzte Formel zeigt, ist der Certiter $\frac{140{,}25}{55{,}85}$ mal so groß wie der Eisentiter. Es ist daher zur Erzielung großer Genauigkeit zweckmäßig, eine ziemlich verdünnte Permanganatlösung (nicht mehr als 2 g $KMnO_4$ pro Liter) anzuwenden.

Nach dem Prinzip der Methode soll das Permanganat nur auf das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zersetzend wirken; die Endreaktion soll also eintreten, sobald dieser Überschuß zersetzt ist. Nun wirkt aber Permanganat auch auf das vorhandene Cerosalz ein, jedoch so langsam, daß die Rosafarbe wohl eine halbe Minute deutlich sichtbar bestehen bleibt.

II. Zum Gelingen der vorhin beschriebenen Methode ist es, wie erwähnt, erforderlich, den Säurezusatz richtig zu bemessen und den Überschuß des Ammoniumpersulfats vollständig zu zerstören. Bei Beobachtung dieser beiden Bedingungen gibt die Methode, wie allgemein anerkannt, ausgezeichnete Resultate; allein sie erfordert einige Übung, weil es namentlich für die Erfüllung der letztgenannten Bedingung keine Anhaltspunkte gibt.

A. Waegner und A. Müller[1]) haben deshalb das Ammoniumpersulfat durch ein anderes Oxydationsmittel, das Wismuttetroxyd ersetzt[2]). Fügt man zu einer Cero-

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. 36, 282 (1903).

2) Bismutum peroxydatum, E. Merck. Diesem Oxyd wird die Formel Bi_2O_4 oder BiO_2 zugelegt. Bekanntlich sind die höheren Wismutoxyde noch wenig untersucht. Das Tetroxyd bildet ein

lösung starke Salpetersäure und eine Messerspitze Wismuttetroxyd, so färbt sich die Lösung infolge Bildung von Cerisalz gelb. Nach Metzger (s. weiter unten) lassen sich auf diese Weise noch 0,2 mg CeO_2 in 100 ccm Lösung erkennen. Die Reaktion findet bei gewöhnlicher Temperatur statt; beim Erwärmen wird die Färbung stärker.

Zur Bestimmung des Cers verfahren die genannten Autoren wie folgt. Die Lösung des Cerosalzes (25 bis 30 ccm) wird in einem Meßkolben von 110 ccm Inhalt mit dem gleichen Volum konzentrierter Salpetersäure vermischt. Man stellt den Kolben in kaltes Wasser und fügt nach dem Erkalten auf je 0,1 g Cer 2 bis 2,5 g Wismuttetroxyd unter Umschwenken in mehreren Portionen hinzu. Nach einhalbstündigem Stehen füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt gut durch und läßt das überschüssige Tetroxyd sich absetzen. Danach dekantiert man die tiefgelb gefärbte Lösung, ohne den Bodensatz aufzurühren auf ein trocknes Faltenfilter.

100 ccm des Filtrates werden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, mit titriertem Wasserstoffsuperoxyd bis zur Entfärbung versetzt und der Überschuß mit Permanganat zurücktitriert, wie S. 427 beschrieben.

Die Autoren benutzten bei ihren Versuchen eine ungefähr $^1/_{20}$ normale Permanganatlösung und eine Wasserstoffsuperoxydlösung, von der 1 ccm etwa 1,2 ccm Permanganat entsprach. Die titrierten Mengen Cer betrugen zwischen 0,15 und 0,2 g. Die Resultate stimmten mit denen nach v. Knorre erhaltenen genügend überein. Was die Titration mit Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat in der ziemlich stark salpetersauren Lösung betrifft, so erblickte schon v. Knorre darin kein Bedenken, ebensowenig in der Anwendung des Papierfilters. Bei v. Knorres Methode darf dagegen die Oxydation mit Ammoniumpersulfat nicht in salpetersaurer Lösung vorgenommen werden,

---

braunes Pulver und wird wegen seiner energischen Oxydationswirkung auch zu anderen analytischen Zwecken verwendet.



während die Oxydation mit Wismuttetroxyd gerade in salpetersaurer Lösung vollzogen wird.

III. F. J. Metzger[1]) bewirkt die Oxydation des Cerosalzes zu Cerisalz, ähnlich wie Waegner und Müller, mit Natriumbismutat, filtriert, reduziert das Cerisalz durch im Überschuß zugefügtes Ferrosalz und titriert dessen Überschuß mit Permanganat.

Über das Natriumbismutat mag hier bemerkt werden, daß diese Verbindung schon durch die schwächsten Säuren unter Bildung von Wismuttetroxyd zersetzt wird; darauf hatte schon L. Schneider[2]), der das Wismuttetroxyd zur Oxydation der Mangansalze in die Analyse eingeführt hat, aufmerksam gemacht. Das eigentliche Oxydationsmittel ist also bei Metzger ebenso wie bei Waegner und Müller das Wismuttetroxyd.

Da als Reduktionsmittel Ferrolösung angewandt wird, so kann natürlich nicht in salpetersaurer Lösung gearbeitet werden; Nitratlösungen sind daher in Sulfatlösungen umzuwandeln. Man verfährt, wie folgt. 50 ccm Ceronitratlösung verdampft man auf Zusatz von 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe. Zum abgekühlten Rückstand fügt man 2 g festes Ammoniumsulfat und verdünnt vorsichtig mit 80 ccm Wasser. Darauf gibt man 1 g Natriumbismutat hinzu, erhitzt zum Sieden, läßt etwas abkühlen und versetzt mit 50 ccm 2prozentiger Schwefelsäure. Der Überschuß des Wismuttetroxyds wird in einem Goochtiegel abfiltriert und mit 100 bis 150 ccm der 2prozentigen Schwefelsäure ausgewaschen.

Zu dem gelben Filtrat fügt man ein gemessenes Volum einer Ferrolösung, die im Liter 10 g Mohrsches Salz und 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthält und die auf eine $^1/_{40}$ n-Permanganatlösung eingestellt ist. In der jetzt

1) Journ. Amerc. Chem. Soc. 31. 523 (1909). Der Autor gibt an, er habe seine Methode unabhängig von Waegner u. Müller ausgearbeitet.

2) Dingler's polyt. Journ. 269, 224 (1888).



farblosen Lösung wird der Überschuß des Ferrosalzes mit der Permanganatlösung zurücktitriert.

Die Reduktion des Cerisulfats durch Ferrosulfat erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,Ce(SO_4)_2 + 2\,FeSO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3.$$

Die Berechnung ist genau dieselbe wie auf S. 427, wenn in den Formeln C die Anzahl Kubikzentimeter Permanganat bedeutet, die dem angewandten Volum der obigen Ferrolösung äquivalent sind.

Die Titration ist, wie der Autor festgestellt hat, genau, auch wenn die Cerlösung die Salze anderer Edelerden enthält, wie Thorium, Lanthan, Neodymium, Praseodymium, Yttrium, Erbium, Zirkonium, Samarium, Gadolinium, Titan.

Der Zusatz von Ammoniumsulfat ist nötig, um zu verhindern, daß beim Erhitzen basisches Wismutsalz gefällt wird; dieser Niederschlag würde geringe Mengen Cerisalz einschließen, die sich durch Waschen nicht wieder in Lösung bringen lassen.

IV. Die drei vorhin beschriebenen Bestimmungsarten des Cers mittels Permanganat sind indirekte Methoden, und es wurde schon erwähnt, daß eine direkte Titration der Ceroverbindungen mit Permanganat unter gewöhnlichen Umständen nicht möglich ist. Nun beruht aber eine in neuerer Zeit vielfach angewandte Methode der Abscheidung des Cers aus Gemischen der seltenen Erden darauf, das Cerosalz in Gegenwart einer Base (Na_2CO_3, NaOH, ZnO, MgO) mit Permanganat zu oxydieren, wobei Cerihydroxyd aus der bei der Reaktion neutral werdenden Flüssigkeit, neben Mangandioxyd, ausfällt. Nach G. P. Drossbach[1]) lautet das allgemeine Oxydationsschema:

$$2\,KMnO_4 + 3\,Ce_2O_3 + H_2O = 2\,MnO_2 + 2\,KOH + 6\,CeO_2.$$

Nach W. Muthmann und L. Weiß[2]) verläuft der Prozeß vollständig nach der Gleichung:

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. 29, 2452 (1896).

2) Lieb. Ann. 331, 1 (1904).

$$2\,KMnO_4 + 6\,Ce(NO_3)_3 + 8\,Na_2CO_3 + 16\,H_2O = 2\,KNO_3$$
$$316{,}06 \qquad 6\,.\,140{,}25\ Ce$$
$$+ 2\,Mn(OH)_4 + 16\,NaNO_3 + 6\,Ce(OH)_4 + 8\,CO_2.$$

R. J. Meyer und A. Schweitzer [1]) haben auf diese Reaktion eine maßanalytische Bestimmung des Cers gegründet, indem sie Zink- oder Magnesiumoxyd als Base benutzen. Fügt man jedoch diese Oxyde zu einer Cerolösung, so wird Cerohydroxyd gefällt, das sich an der Luft langsam zu Cerihydroxyd oxydiert. Brauchbare Resultate werden nur erhalten, wenn man die Oxyde in ein gemessenes Volum Permanganat einträgt und die Cerolösung bis zur Entfärbung der Mischung zufließen läßt. Unter diesen Umständen ist beständig ein Überschuß von Permanganat vorhanden, durch den das Cerohydroxyd sofort zu Cerihydroxyd oxydiert wird, so daß der Luftsauerstoff nicht zur Wirkung kommen kann. Man verfährt in folgender Weise.

Die Lösung, die das Cer als Chlorid, Nitrat oder Sulfat enthalten kann, wird durch Eindampfen oder Versetzen mit Natriumcarbonat annähernd neutralisiert, auf ein bestimmtes Volum verdünnt und in die Bürette gefüllt.

Eine Menge von Magnesia, die hinreicht, um die Cerolösung zu neutralisieren und zu fällen (wobei ein beliebiger Überschuß vorhanden sein kann) wird mit Wasser zur milchigen Flüssigkeit verrieben, im Kolben auf 60 bis 70° erhitzt und mit einem gemessenen Volum (V) $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ n-$KMnO_4$ vermischt. In diese Mischung läßt man unter Umschwenken die Cerolösung aus der Bürette zutropfen. Man läßt den Niederschlag, der zuerst braun, dann heller, zuletzt gelb ist, sich von Zeit zu Zeit absetzen und titriert, bis die überstehende Lösung eben farblos ist. Der Umschlag ist sehr scharf.

Aus der hier oben angegebenen Gleichung ergibt sich die Proportion:

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 54, 104 (1907).

$$\begin{array}{ccc} g\ KMnO_4 & g\ Ce & 1\ ccm\ ^1/_{10}\ n\text{-}KMnO_4 \\ 316{,}06 & : 6 \,.\, 140{,}25 = & \frac{31{,}606}{10 \,.\, 1000} : x, \text{ woraus} \end{array}$$

$$x = 0{,}00841,$$

d. h. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ entspricht 0,00841 g Cer. Werden C ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ mit Magnesia vermischt und zur Entfärbung V ccm Cerolösung verbraucht, so enthält 1 ccm Cerlösung $\frac{0{,}00841\ C}{V}$ g Ce.

Ist der Eisentiter des Permanganats bekannt, d. h. weiß man, daß 1 ccm der Lösung T_{Fe} g Eisen entspricht, so dienen zur Berechnung die beiden Gleichungen:

$$2\,KMnO_4 + \underset{6\,.\,140{,}25\ g\ Ce}{6\,Ce(NO_3)_3} + \ldots = \qquad (S.\ 432)$$

$$2\,KMnO_4 + \underset{10\,.\,55{,}85\ g\ Fe}{10\,FeSO_4} + \ldots = \qquad (S.\ 300),$$

aus denen sich ergibt:

$$\begin{array}{ll} g\ Fe & g\ Ce \\ 10\,.\,55{,}85 : & 6\,.\,140{,}25 = T_{Fe} : x, \text{ woraus } x = 1{,}506\ T_{Fe}\ g\ Ce. \end{array}$$

d. h. der Eisentiter mit 1,506 multipliziert gibt den Certiter.

Das Magnesiumoxyd muß vor dem Gebrauch stark geglüht werden; eine mit Wasser verriebene Probe muß durch 1 oder 2 Tropfen Permanganat bleibend rosa gefärbt werden.

Die Resultate sind nicht so genau wie die nach den anderen Methoden erhaltenen. Die Methode empfiehlt sich jedoch durch ihre Einfachheit, wenn es sich darum handelt, in einem Gemisch von seltenen Erden schnell den Cergehalt mit großer Annäherung zu bestimmen.

Titration des Titans mit Permanganat.

In Berührung mit Zink werden Schwefelsäure oder Salzsäure enthaltende Lösungen von Titansäure reduziert, indem

das vierwertige Titan in die dreiwertige Stufe übergeführt wird:

$$2\,TiCl_4 + H_2 = 2\,TiCl_3 + 2\,HCl. \qquad (1)$$

Die Titration beruht darauf, diese dreiwertige Stufe durch Oxydation mit Permanganat wieder in die vierwertige Stufe zurückzuführen:

$$2\,KMnO_4 + 10\,TiCl_3 + 16\,HCl = 2\,KCl + 2\,MnCl_2 + 10\,TiCl_4 + 8\,H_2O.$$

Die Methode leidet an mehreren Übelständen. Obwohl die Reduktion nach Gleichung (1) vollständig verläuft und sich in salzsaurer Lösung durch Violettfärbung der Flüssigkeit zu erkennen gibt, so gibt es doch keinen Anhaltspunkt dafür, wann die Reduktion beendet ist; Sicherheit hierüber hat man nur, wenn man das Zink mindestens 12 Stunden lang bei gelinder Wärme einwirken läßt. Diesen Einwand machte R. Fresenius schon gleich nach Veröffentlichung der Methode durch F. Pisani[1]). C. Marignac[2]) schreibt sogar 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur vor. Die Fehlerquelle, die in der Titration mit Permanganat in stark salzsaurer Lösung besteht (vgl. S. 290), scheint damals nicht beachtet worden zu sein, obschon sie bereits bekannt war; sie läßt sich vermeiden durch Arbeiten in schwefelsaurer Lösung, in der jedoch die Reduktion langsamer verläuft als in salzsaurer Lösung.

Die genannten Übelstände haben dazu geführt, die Titration der reinen Titanlösungen mit Permanganat zu verlassen und durch bessere Methoden zu ersetzen (s. weiter unten). Die Permanganatmethode ist jedoch noch von Wert für die Bestimmung des Eisens neben Titan, indem man in einem Teil der reduzierten Flüssigkeit Eisen plus Titan mit Permanganat titriert und in einem anderen Teil das Titan allein nach der unten beschriebenen Methode.

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 4, 419 (1865).
2) Dieselbe Zeitschr. 7, 113 (1868).

Nach G. Gallo [1]) bringt man die Eisen und Titan enthaltende Lösung in einen mit Bunsenventil versehenen Kolben, gibt zu je 100 ccm Lösung 10 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,3 und verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd. Das Zink setzt man von Zeit zu Zeit in kleinen Mengen zu und läßt den Kolben, mit dem Ventil verschlossen, etwa 12 Stunden lang stehen. Bei größerer Säurekonzentration wird die Reduktion wohl beschleunigt; allein in einer schwach sauren Lösung erhält man, wie der Autor fand, eine stabilere Verbindung des dreiwertigen Titans. Die Temperatur soll nicht über 10° steigen, damit eine in der schwach sauren Lösung leicht eintretende Fällung von Metatitansäure vermieden wird. Nach 12 Stunden filtriert man durch Glaswolle in einen Kolben, durch den man Kohlendioxyd leitet, wäscht zwei- bis dreimal mit ausgekochtem, kaltem und mit Kohlendioxyd gesättigtem Wasser aus und titriert mit Permanganat bis zur Rosafärbung. Das verbrauchte Permanganat entspricht also der Summe von Titan und Eisen. Hat man dann nach der unten beschriebenen Methode den Titangehalt in der angewandten Eisen-Titanlösung bestimmt, so muß der für das Titan allein verbrauchte Teil Permanganat berechnet werden.

$$\underset{316,06}{2\,KMnO_4} + \underset{10\,.\,48,1\,Ti}{5\,Ti_2O_3} = 10\,TiO_2 + 2\,MnO + K_2O. \qquad (1)$$

$$2\,KMnO_4 + \underset{10\,.\,55,85\,Fe}{10\,FeO} = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO + K_2O. \qquad (2)$$

Aus Gleichung (1) ergibt sich die Proportion:

g $KMnO_4$ g Ti 1 ccm $^1/_{10}$n-$KMnO_4$

$$316{,}06 : 481 = \frac{31{,}606}{10\,.\,1000} : x, \text{ woraus } x = 0{,}00481,$$

d. h. 1 ccm $^1/_{10}$ n-KMnO entspricht 0,00481 g Ti. Aus diesem Verhältnis und der (weiter unten) gefundenen Menge Titan berechnet man das Volum Permanganat, welches bei der obigen Bestimmung für das Titan allein verbraucht

1) Chem. Zentralbl. 1907, I, 1900.

wurde. Die Differenz zwischen dem Gesamtverbrauch und diesem Volum gibt das vom Eisen allein verbrauchte Volum $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$, woraus sich das Eisen berechnen läßt.

Ist die Permanganatlösung auf Eisen eingestellt, d. h. weiß man, daß 1 ccm T_{Fe} g Eisen entspricht, so ergibt sich aus den Gleichungen (1) und (2) die Proportion:

$$\begin{array}{ll} \text{g Fe} & \text{Ti} \\ 55{,}85 : 48{,}1 = T_{Fe} : x, & \text{woraus } x = 0{,}8612\, T_{Fe}. \end{array}$$

Titration des Titans mit Ferrisalz.

Die Salze des dreiwertigen Titans sind viel energischere Reduktionsmittel als das Stannochlorid. Diese längst bekannte Eigenschaft hat zuerst Ed. Knecht[1]) auf ihre Anwendbarkeit in der Analyse geprüft und Ed. Knecht und E. Hibbert[2]) haben danach eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Ferrieisens in salzsaurer Lösung mit einer Titantrichloridlösung von bekanntem Wirkungswert angegeben. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$TiCl_3 + FeCl_3 = TiCl_4 + FeCl_2.$$

Umgekehrt läßt sich mit einer Ferrilösung von bekanntem Gehalt eine Lösung des dreiwertigen Titans titrieren, wie die genannten Autoren schon andeuteten. Als Indicator dient eine Kaliumrhodanidlösung, die mit dem geringsten Überschuß der Ferrilösung rotes Ferrirhodanid erzeugt. G. Gallo[3]) und F. W. Hinrichsen[4]) haben die Titanbestimmung nach dieser Methode weiter ausgearbeitet. Vor allem muß das in der Regel in der vierwertigen Stufe vorliegende Titan in die dreiwertige Stufe übergeführt werden, was Gallo, wie S. 451 beschrieben, in schwefelsaurer Lösung bewirkt. Hinrichsen fand, daß die Reduktion mit einer Legierung von gleichen Teilen Zink und Magne-

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. 36, 166 (1903).
2) Dieselbe Zeitschr. 36, 1549 (1903).
3) l. c.
4) Chem.-Ztg. 31, 738 (1907).

sium in der Wärme schon in einer Stunde vollständig ist. Man wendet starke Salzsäure an und hat dann nicht zu befürchten, daß sich in der Wärme Titansäure ausscheidet. Sobald alles Metall aufgelöst ist, titriert man unmittelbar im Kölbchen mit Ferrichloridlösung. Gegenwart von Eisen stört die Titantitration natürlich nicht, weil das Ferrisalz durch den Reduktionsprozeß zu Ferrosalz wird, worauf das Ferrichlorid nicht einwirkt. Wie Eisen neben Titan zu bestimmen ist, wurde S. 435 gezeigt. Hat man das Titan durch Schmelzen eines Minerals mit Kaliumhydrosulfat in schwefelsaurer Lösung erhalten, so fällt man die Titansäure mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur aus und löst sie in konzentrierter Salzsäure. Die Ferrichloridlösung kann man auf verschiedene Weise darstellen. Man löst entweder eine gewogene Menge Blumendraht in Salpetersäure, oder man oxydiert die Lösung einer gewogenen Menge Mohrschen Salzes mit Salpetersäure; die eine oder die andere Ferrilösung wird mit Ammoniak gefällt und das Ferrihydroxyd in Salzsäure gelöst (s. auch S. 332). Die Lösung ist unbegrenzt haltbar. Bei der Titration setzt man die Rhodanidlösung erst zu, wenn die größte Menge Titantrichlorid schon oxydiert ist; die Endreaktion ist noch schärfer, wenn man sie als Tüpfelprobe anstellt. Nach S. 435 entspricht ein Atom Eisen einem Atom Titan, so daß durch je 55,85 Gewichtsteile verbrauchtes Eisen 48,1 Gewichtsteile Titan angezeigt werden.

Bestimmung von Eisen, Eisenoxydul und Eisenoxyd nebeneinander.

Diese Bestimmung hatte früher hauptsächlich pharmazeutisches Interesse für die Ermittelung des metallischen Eisens im Ferrum reductum. Technische Bedeutung hat sie neuerdings erhalten für die Analyse der aus Eisenpulver bestehenden Elektrode des Edisonschen Eisen-Nickelsuperoxyd Akkumulators. F. Foerster und V. Herold[1])

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 461 (1910).

benutzten bei der Untersuchung dieser Eisenelektrode eine von Wilner[1]) angegebene und von E. Merck[2]) empfohlene Methode, die darauf beruht, das Gemisch der drei Körper mit einer neutralen Lösung von Mercurichlorid zu behandeln, wodurch nur das metallische Eisen als Ferrochlorid in Lösung geht; durch Titration des Filtrates mit Permanganat wird also das metallische Eisen bestimmt. Durch Behandeln des vom metallischen Eisen befreiten Rückstandes mit Salzsäure gehen Eisenoxydul und Eisenoxyd in Lösung, so daß durch Titration der Lösung mit Permanganat das Eisenoxydul bestimmt werden kann. Nachdem man so die Menge des metallischen Eisens und des Eisenoxyduls ermittelt hat, ergibt eine Bestimmung des Gesamteisens die Menge des Oxyds durch Differenz.

Was die Reduktion des Mercurichlorids durch metallisches Eisen betrifft, so geht nach einigen Autoren die Reduktion nur bis zur Bildung von Mercurochlorid:

$$2\,HgCl_2 + Fe = Hg_2Cl_2 + FeCl_2,$$

nach anderen bis zur Abscheidung von Quecksilber:

$$HgCl_2 + Fe = Hg + FeCl_2.$$

Für den vorliegenden Fall kommt es hierauf nicht an, sondern nur auf die Tatsache, daß das metallische Eisen in Ferrochlorid umgewandelt wird. Selbstredend muß die Oxydation durch den Luftsauerstoff vermieden werden.

Man vertreibt die Luft aus einem 100 ccm-Meßkolben durch Wasserstoff, bringt 0,5 bis 1 g Substanz und das 4- bis 5fache Gewicht fein gepulvertes Mercurichlorid, sowie 50 ccm luftfreies Wasser hinzu. Unter fortwährendem Einleiten von Wasserstoff (oder nach Aufsetzen eines Bunsenventils oder eines Wasserventils, S. 309) kocht man den Kolbeninhalt 30 bis 45 Minuten lang unter häufigem Umschwenken und läßt erkalten. Darauf füllt man mit

1) Farm. Tidskrift (Stockholm) 1880.
2) Zeitschr. f. analyt. Ch. 41, 710 (1902).

ausgekochtem Wasser bis zur Marke, mischt und läßt die Lösung sich klären. Von der klaren Lösung nimmt man 10 oder 20 ccm mit der Pipette heraus und läßt sie in eine Mischung von 20 ccm verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm Mangansulfatlösung (S. 326) fließen; nachdem man mit luftfreiem Wasser auf etwa 200 ccm verdünnt hat, titriert man mit $^1/_{10}$ n-Permanganat. Die gefundene Eisenmenge entspricht dem Gehalt der Probe an metallischem Eisen.

Die im Kolben verbliebene Lösung wird, soweit es geht, unter Zuleiten von Wasserstoff vom Rückstande abgehebert und dieser mit verdünnter Sublimatlösung, immer unter Abhebern der geklärten Lösung so lange gewaschen, bis die Lösung kein Eisen mehr enthält. Darauf wird der Rückstand in mäßig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung wieder auf 100 ccm verdünnt und in einem aliquoten Teil, nach Zusatz von Mangansulfatlösung, das Eisen mit Permanganat titriert. Die hierbei verbrauchte Menge Permanganat entspricht dem im Oxydul enthaltenen Eisen, woraus die Oxydulmenge berechnet wird.

In einem anderen Teil der Lösung reduziert man das Ferrichlorid mit Stannochlorid, zerstört dessen Überschuß mit Mercurichlorid (S. 323) und titriert mit Permanganat. Die gefundene Eisenmenge entspricht — nach dem Umrechnen vom angewandten Volum auf die Einwage — dem in der angewandten Probe als Oxydul und Oxyd vorhandenen Eisen.

Die Differenz zwischen dem letzten Permanganatverbrauch und dem der vorhergehenden Titration entspricht dem als Oxyd vorhandenen Eisen.

Handelt es sich um die Bestimmung des Verhältnisses von Eisen, Eisenoxydul und Eisenoxyd in der von alkalischer Flüssigkeit durchtränkten Elektrode des Akkumulators, so muß die Probe in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben mit ausgekochtem Wasser so lange gewaschen werden, bis das Waschwasser gegen Lackmuspapier nicht mehr alkalisch reagiert. Das Waschwasser wird, wie vorhin die Mercurichloridlösung, jedesmal durch Abhebern entfernt.

Foerster und Herold haben festgestellt, daß das bei der Reaktion gebildete Mercurochlorid aus Eisenoxydul kein Ferrochlorid und aus Eisenoxyd kein Ferrichlorid bildet. Die Hydroxyde, also Ferro- und Ferrihydroxyd, die in den gebrauchten Eisenelektroden jedenfalls anzunehmen sind, verhalten sich ähnlich den wasserfreien Oxyden.

Kaliumdichromat als Oxydationsmittel.

Das Kaliumpermanganat verdankt, wie bereits hervorgehoben, seine Anwendung in der Maßanalyse hauptsächlich seiner oxydierenden Wirkung auf Ferrosalze, und eine Anzahl Methoden zur Bestimmung anderer oxydierend wirkender Substanzen beruhen darauf, diese Substanzen auf im Überschuß zugefügtes Ferrosalz einwirken zu lassen, und den Überschuß des Ferrosalzes mit Permanganat zurückzutitrieren (Restmethoden). Daneben gibt es aber auch Methoden, bei denen das Permanganat direkt auf oxydierbare Substanzen einwirkt. Ähnlich verhält es sich mit der Anwendung des Kaliumdichromats in der Maßanalyse. Seine wichtigste Anwendung besteht in der Oxydation von Ferrosalz zu Ferrisalz, wobei das Chromat schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Chromisalz reduziert wird. Das Reaktionsschema in seiner einfachsten Form, worin nur die Oxydation und Reduktion erleidenden Körper enthalten sind, lautet:

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3. \qquad (1)$$

Die Reaktion findet aber immer in saurer Lösung statt nach der Gleichung:

$$\underset{294,2}{K_2Cr_2O_7} + \underset{6\,.\,55,85\,Fe}{6\,FeSO_4} + 7\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O. \qquad (2)$$

Nach Gleichung (1) geben 2 Moleküle Chromtrioxyd, oder nach Gleichung (2) gibt 1 Molekül Kaliumdichromat 3 Atome Sauerstoff ab. Da 3 Atome Sauerstoff 6 Atomen Wasser-

stoff entsprechen, so enthält eine Normallösung von Kaliumdichromat $\frac{294,2}{6} = 49,03$ g $K_2Cr_2O_7$ im Liter, und 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,05585 g Eisen.

In Ionenschreibart lautet die Gleichung (2):

$$Cr_2O_7'' + 6\,Fe^{\cdot\cdot} + 14\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 7\,H_2O,$$

in Worten: wenn Dichromation Cr_2O_7'' in Gegenwart von Wasserstoffion $H^{\cdot}$ und einem Ion, welches positive Ladungen aufnehmen kann ($Fe^{\cdot\cdot}$) in Chromiion, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, übergeht, werden zur Neutralisation der 2 negativen Ladungen des Cr_2O_7'' und zur Ladung der 2 dreiwertigen Chromiionen $2 + 6 = 8$ positive Ladungen von den 14 der Wasserstoffionen verbraucht; die übrigen 6 positiven Ladungen dienen zur Vermehrung der Ladung von 6 $Fe^{\cdot\cdot}$ auf 6 $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Die zunächst liegende Anwendung des Dichromats besteht nach Gleichung (2) (S. 440) in der Bestimmung von Eisen, zu welchem Zweck dieses in der Ferrostufe in Lösung sein muß. Während nun beim Permanganat das Ende der Oxydation durch die Rosafärbung angezeigt wird, die der geringste Überschuß von Permanganat der fast farblosen Lösung erteilt, läßt sich in der grünblauen Chromilösung ein geringer Überschuß der gelben Dichromatlösung nicht erkennen. Es bleibt nur das Mittel übrig, beim Titrieren von Zeit zu Zeit einen Tropfen der grünblauen Lösung mit dem Glasstabe herauszunehmen und auf einer weißen Porzellanunterlage mit einem Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Kaliumferricyanid zu vermischen, also eine Tüpfelprobe anzustellen. Solange noch Ferrosalz vorhanden ist, färbt sich die Probe blau infolge Bildung von Turnbulls Blau; ist aber alles Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert, so bilden die beiden Tropfen nur eine braune Lösung. Der Umstand allein, daß die Endreaktion in einer Tüpfelprobe besteht, zeigt, daß die Chromatmethode der Permanganatmethode an Bequemlichkeit nachsteht. Die Chromatmethode hatte indes früher den Vorzug vor der Permanganatmethode, daß

sie in salzsaurer Lösung ausgeführt werden kann. Da dieser Vorzug fortfiel, als man im Zusatz von Manganolösung das Mittel fand, mit Permanganat in salzsaurer Lösung Eisen zu titrieren, so ist die Chromatmethode zur Eisenbestimmung jetzt fast ganz außer Gebrauch gekommen; sie hat aber noch immer Wert bei der Titration trüber Ferrolösungen, und außerdem ist die Darstellung der Titerflüssigkeit so sehr einfach.

Das Kaliumdichromat kommt schon im Handel in sehr reinem Zustande vor; in allen Fällen genügt es, das Salz einige Male umzukrystallisieren, um es von Spuren Kaliumsulfat zu befreien [1]).

Um das Salz zu trocknen, genügt es nach J. Wagner [2]), das fein zerriebene Pulver längere Zeit auf 100° zu erhitzen; man läßt das Pulver im Exsiccator erkalten oder füllt es sofort in eine zuvor erwärmte Flasche ein. Man kann das Pulver auch ohne nennenswerten Gewichtsverlust auf 230° erhitzen. Einige ziehen vor, die Krystalle in der Porzellan- oder Platinschale vorsichtig zum Schmelzen zu erhitzen; die Schmelztemperatur liegt weit unter der Rotglut. Beim Erkalten krystallisiert das Salz wieder und zerfällt in der bedeckten Schale zu einem feinen Krystallmehl, das nicht weiter gepulvert zu werden braucht. Diese Operation erfordert nur die Vorsicht, reduzierende Gase abzuhalten; es liegt aber die Gefahr nahe, daß in Staubform beigemengte organische Substanz reduzierend auf das Dichromat einwirkt und dessen Wirkungswert vermindert.

---

1) Kaliummonochromat läßt sich durch Umkrystallisieren nicht von Kaliumsulfat befreien, weil die beiden Salze isomorph sind. — Will man Kaliumdichromat auf Sulfatgehalt prüfen, so fügt man am besten zuerst Baryumchlorid hinzu und löst darauf den Niederschlag von Baryumchromat in verdünnter Salzsäure auf; eine Trübung von Baryumsulfat ist alsdann sofort sichtbar, während nach Zusatz von Baryumchlorid zu der mit Salzsäure angesäuerten Dichromatlösung die Trübung oft erst nach längerer Zeit auftritt.

2) Maßanalytische Studien, Zeitschr. f. anorg. Chemie 19, 427 (1899).



Ausführung der Eisenbestimmung. Die Titration des Eisens nach der Chromatmethode kann auf zweierlei Art geschehen. Es handelt sich vor allem darum, das Eisen in der Ferrostufe in Lösung zu haben. Metallisches Eisen löst man zu dem Zweck in Salszäure oder Schwefelsäure bei Luftabschluß (s. S. 309), und eine Ferrilösung reduziert man mit Zink nach S. 321 oder auch mit Stannochlorid (S. 323); Kaliumdichromat ist ohne jede Einwirkung auf Mercurochlorid. Zu der sauren Ferrolösung, die etwa 0,25 g Eisen in 200 ccm enthält, läßt man aus der Glashahn- oder Quetschhahnbürette $^1/_{10}$ n-$K_2Cr_2O_7$-lösung fließen und bringt von Zeit zu Zeit einen Tropfen der grünblauen Flüssigkeit mit einem Glasstab auf eine weiße Porzellanplatte. Neben den Tropfen bringt man einen Tropfen einer höchstens 2prozentigen Lösung von Kaliumferricyanid und läßt die Tropfen mittels eines Glasstabes ineinander fließen. Solange noch viel Ferrosalz zugegen ist, wird die Mischung rein blau, später aber grünlich, und wenn diese Färbung ausbleibt und die Mischung der Tropfen braun wird, ist die Titration zu Ende. Am besten macht man alsdann einen zweiten Versuch, wobei man die größte Menge der beim ersten Versuch verbrauchten Dichromatlösung auf einmal zufließen läßt, so daß man danach nur noch wenig Tüpfelproben anzustellen braucht. Dies ist nötig, wenn man beim ersten Versuch durch zu häufiges Tüpfeln eine zu große Menge Eisenlösung der Titration entzogen hat. Nach S. 441 entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ $K_2Cr_2O_7$ 0,005585 g Eisen.

Die zweite Art der Ausführung ist genauer, weil sie gestattet, eine größere Einwage zu titrieren, ohne die Bürette mehrfalls füllen zu müssen. Bei dieser sogenannten Bestimmung mit konstanten Mengen benutzt man in der Regel eine empirische Dichromatlösung, von der 1 ccm 0,01 g, also 1 Liter 10 g Eisen entspricht. Aus der Gleichung S. 440 ergibt sich die Proportion:

g Fe g $K_2Cr_2O_7$
$6 \cdot 55{,}85 : 294{,}2 = 10 : x$, woraus $x = 8{,}779$, d. h. 1 Liter

Titerlösung muß 8,779 g $K_2Cr_2O_7$ enthalten, damit 1 ccm 0,01 g Eisen entspricht. Aus dieser Lösung stellt man sich noch eine Zehntellösung her, von der also 1 ccm 0,001 g Eisen entspricht.

Diese Methode wird gewöhnlich zur Analyse von metallischem Eisen angewandt. Man löst davon etwas mehr als 1 g, z. B. 1,05 g in Salzsäure oder Schwefelsäure unter Luftabschluß auf und fügt zu der Lösung 100 ccm der konzentrierteren Dichromatlösung aus einer Pipette auf einmal hinzu. Hierdurch hat man genau 1 g Eisen oxydiert; den Rest titriert man mit der Zehntellösung wie gewöhnlich unter Tüpfeln. Da 1 ccm dieser Lösung 0,001 g Eisen entspricht, so ist die Berechnung einfach.

Über die Indicatorlösung ist noch zu bemerken, daß man sie auf einen Gehalt an Kaliumferrocyanid prüfen muß. Die Lösung des Kaliumferricyanids muß für jede Analysenreihe frisch aus dem Salz bereitet werden, weil die Lösungen sich unter dem Einfluß des Tageslichtes unter Abscheidung eines blauen Niederschlages zum Teil zersetzen und alsdann Kaliumferrocyanid enthalten, somit auch mit Ferrisalz einen blauen Niederschlag geben. Eine solche Lösung würde daher auf Ferro- und Ferrilösung reagieren. Auch die Krystalle des Kaliumferricyanids können oberflächlich verändert sein; man spült sie deshalb vor der Herstellung der Lösung mit Wasser ab. Die Lösung prüft man mit einer Ferrichloridlösung, von der man überzeugt ist, daß sie kein Ferrosalz enthält; die Farbe der auf der Porzellanplatte vermischten Tropfen muß rein braun sein.

Bestimmung des Urans mit Kaliumdichromat.

Wie S. 421 erwähnt wurde, hatte schon Cl. Zimmermann[1]) gefunden, daß die Reduktion der Uranylsalze mit Zink, die in schwefelsaurer Lösung praktisch bis zur Uranostufe geht, in salzsaurer Lösung weiter fortschreitet

1) Ann. Chem. Pharm. 213, 285 (1882).

bis zum Urantrichlorid, und daß dieses durch Kaliumdichromat zu Uranochlorid oxydiert wird. Liegt nun eine salzsaure Uranyllösung vor, so wird sie am besten nach Zimmermanns Methode bestimmt, die darin besteht, die durch Reduktion mit Zink erhaltene hyacinthrote Lösung von UCl_3 mit einer gemessenen Menge Kaliumdichromat im Überschuß zu versetzen, den Überschuß aber auf jodometrischem Wege zurückzumessen. Die Methode wird daher im Abschnitt Jodometrie beschrieben.

Bestimmung der Chromate.

Ebenso wie Ferrolösungen mit einer Dichromatlösung von bekanntem Gehalt, können umgekehrt Dichromatlösungen mit einer Ferrolösung von bekanntem Gehalt titriert werden. Praktisch führt man die Bestimmung jedoch in der Weise aus, daß man zu der Dichromatlösung eine gemessene Menge Ferrolösung von bekanntem Gehalt im Überschuß hinzufügt und den Überschuß mit einer Dichromatlösung von bekanntem Gehalt zurücktitriert. Hier kommt also in Form einer Restmethode wieder das Prinzip zur Anwendung, als Maß einer Substanz die Substanz selbst zu benutzen; denn die Ferrolösung kann auf die zum Zurücktitrieren dienende reine Dichromatlösung eingestellt werden. Nötig ist dies nicht; denn man kann auch die Ferrolösung durch Auflösen einer gewogenen Menge von chemisch reinem Eisen in Salzsäure oder Schwefelsäure, oder von chemisch reinem Mohrschem Salz herstellen (S. 313).

Zur Ausführung der Bestimmung fügt man zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Chromats eine abgemessene Menge der Ferrolösung und überzeugt sich vom Vorhandensein eines Überschusses, indem man einen Tropfen der Mischung auf der Porzellanplatte mit Kaliumferricyanid prüft, wobei also eine blaue Färbung entstehen muß. Alsdann titriert man mit einer $^1/_{10}$ n-$K_2Cr_2O_7$-lösung den Ferroüberschuß nach S. 443 zurück, also bis zum Ausbleiben der Blaufärbung bei der Tüpfelprobe.

Man kann nach Mohr auch in der Weise verfahren, daß man eine beliebige Menge von festem Mohrschem Salz in einem Becherglase auf der Wage tariert, kleine Mengen davon in der sauren Chromatlösung auflöst, so lange, bis die Tüpfelprobe einen Überschuß anzeigt, und dann mit der bekannten Dichromatlösung titriert. Das angewandte Gewicht Ferrosalz findet man durch Zurückwägen.

Zur Berechnung muß man wissen, wieviel Gramm Eisen zur Reduktion des Dichromats verbraucht worden sind. Sind p g Eisen verbraucht, so ergibt sich aus der Gleichung S. 440 die Proportion:

$$\overset{\text{g Fe}}{6 \,.\, 55{,}85} : \overset{\text{g } K_2Cr_2O_7}{294{,}2} = p : x, \text{ woraus } x = 0{,}8779\, p,$$

d. h. das verbrauchte Gewicht Eisen mit dem Faktor 0,8779 multipliziert gibt das Gewicht Kaliumdichromat. Das verbrauchte Gewicht Eisen aber erfährt man aus der Gesamtmenge des zugesetzten Eisens Q und der Rücktitration. Es muß daher auf irgend eine Weise festgestellt sein: 1 ccm des als Titerlösung dienenden Kaliumdichromats entspricht q g Eisen; wurden C ccm Dichromat verbraucht, so beträgt die gesuchte Menge Eisen: (Q — Cq) g . Fe. Es ist somit gleichgültig, ob man zur Feststellung des Verhältnisses zwischen Ferrosalz und Dichromat von diesem oder von jenem als Ursubstanz ausgeht.

Bestimmung des Wertes von Natriumnitrit nach der Sulfanilsäuremethode.

Neben der Titration der Nitrate mit Permanganat (S. 371) ist besonders in Farbenfabriken eine Methode in Gebrauch, die den Diazotierungsprozeß, wobei das Nitrit im großen benutzt wird, im kleinen nachahmt. Der genannte Prozeß besteht in der Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfanilsäure, wobei sich Diazobenzolsulfosäure bildet nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop SO_3H}\right. + HNO_2 = C_6H_4\left\langle{N=N \atop SO_3}\right\rangle + 2\,H_2O.$$

Der Titration liegt dieselbe Reaktion zugrunde, indem man in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von sulfanilsaurem Natrium (die also freie Sulfanilsäure enthält) die wässerige Lösung von Natriumnitrit einfließen läßt (wobei in der salzsauren Lösung salpetrige Säure frei wird), so lange, bis eine Tüpfelreaktion auf Jodkaliumstärkepapier durch Blaufärbung anzeigt, daß eine geringe Menge Natriumnitrit im Überschuß vorhanden ist.

Als Ursubstanz dient reines sulfanilsaures Natrium $C_6H_4 . NH_2 . SO_3Na + 2\,H_2O$ (Mol.-Gew. 231,18). Mehrfach umkrystallisiertes Salz wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, zwischen Filtrierpapier gut getrocknet und zwei Tage lang im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen.

Unter Zugrundelegung der obigen Gleichung und der Molekulargewichte des Natriumnitrits ($NaNO_2 = 69{,}01$) und des sulfanilsauren Natriums entsprechen 231,18 g des letzteren 69,01 g Nitrit. Gewöhnlich benutzt man eine Lösung von Sulfanilat, wovon 1 ccm äquivalent ist 1 ccm $^1/_2$ n-$KMnO_4$, so daß 1 ccm Sulfanilat 0,01725 g $NaNO_2$ entspricht (S. 373). Nach der Proportion:

$$\begin{array}{lcl} NaNO_2 & \text{sulfanils. Na} & \\ 69{,}01 \; : & 231{,}18 & = 0{,}01725 : x, \text{ woraus } x = 0{,}05778, \end{array}$$

muß dann 1 Liter der Urtitersubstanz 57,78 g sulfanilsaures Natrium enthalten.

Zur Ausführung verdünnt man 50 ccm dieser Lösung auf 250 ccm, säuert mit 10 ccm Salzsäure an und läßt aus der Bürette die Nitritlösung (etwa 23 g in 1 l Wasser) zufließen, bis ein Tropfen der Lösung, mit einem Glasstabe auf Jodkaliumstärkepapier gebracht, das Papier sofort blau färbt; die Färbung muß einige Minuten lang bestehen bleiben. Unter Zugrundelegung der vorstehenden Zahlen

ist bei Verbrauch von C ccm der Nitritlösung der Prozentgehalt des untersuchten Salzes

$$\frac{0{,}01725 \cdot 50 \cdot 1000 \cdot 100}{C \cdot 23} \% \; NaNO_2.$$

Wendet man eine an demselben Tage bereitete Stärkelösung an, so stimmen die Resultate mit den nach der Permanganatmethode (S. 371) erhaltenen genügend überein[1]). Letztere wird indes allgemein als Schiedsmethode angewandt.

1) G. Lange, Chem.-Ztg. 28, 501 (1904).

Jodometrie.

Unter jodometrischen Methoden versteht man eine große Anzahl Methoden, welche das gemeinsam haben, daß die eigentliche Titration auf der Wechselwirkung zwischen freiem Jod und Natriumthiosulfat, bei einigen zwischen Jod und schwefliger Säure beruht.

Das freie Jod gehört zu den schwächeren Oxydationsmitteln und läßt sich daher durch eine große Anzahl stärkerer Oxydationsmittel in Freiheit setzen. Durch Titration der frei gemachten Menge Jod mit Thiosulfat können also die ihr äquivalenten Mengen der anderen Oxydationsmittel indirekt bestimmt werden; hierauf beruht die große Anwendbarkeit der jodometrischen Methode.

Die oxydierende Wirkung des Jods hat zuerst Dupasquier auf die Titration des Schwefelwasserstoffs angewandt[1]). Bunsen[2]) gestaltete die Methode in dem oben erwähnten Sinne zu einer allgemeinen, wobei er aber das freie Jod mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure bestimmte. In dieser Form leidet die Methode an Unsicherheiten, deren spätere Erforschung viel zur Kenntnis der jodometrischen Methoden beigetragen hat. Die Unsicherheiten fallen fort, wenn man anstatt schwefliger Säure eine Lösung von Natriumthiosulfat anwendet. Dieses Salz wurde von Schwarz[3]) zuerst benutzt, und zwar als Ursubstanz. Hierzu fehlen dem gewöhnlichen Natriumthiosulfat jedoch die nötigen Eigenschaften, und so erhielt die Me-

1) Comptes rendus 8, 166 (1839), 12, 758 (1841), 13, 333 (1841), 22, 593 (1846).

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 86, 265 (1853).

3) Anleit. z. Maßanalysen, Nachträge 1853, S. 22.



thode erst die gewünschte Sicherheit und Bequemlichkeit, als man nach Dupasquier und Bunsen das leicht rein zu beschaffende Jod als Ursubstanz wählte und die Thiosulfatlösung darauf einstellte.

Beim Zusatz von Jodlösung (einer Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung) zu einer Lösung von Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$) verschwindet die braune Farbe der Jodlösung, indem das Natriumthiosulfat zu Natriumtetrathionat oxydiert[1]) und das Jod in Jodnatrium übergeführt wird nach der Gleichung:

$$2\,J + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ. \qquad (1)$$

Weiter geht die Oxydation nicht; es wird kein Sulfat gebildet, und die Lösung gibt nach Zusatz eines geringen Jodüberschusses, der durch die gelbe Farbe der Lösung angezeigt wird, mit Chlorbaryum keine Fällung.

Eine Lösung von Natriumsulfit oder von schwefliger Säure wird durch Jod zu Sulfat bzw. zu Schwefelsäure oxydiert:

$$2\,J + Na_2SO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HJ, \qquad (2)$$
$$2\,J + H_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ. \qquad (3)$$

Nach Gleichung (1) verbraucht 1 Molekül Thiosulfat 1 Atom Jod; nach (2) und (3) verbraucht 1 Molekül Sulfit oder schweflige Säure 2 Atome Jod. Da nun Thiosulfatlösung schon in geschlossener Flasche leicht in Sulfit übergeht, noch leichter aber durch Einwirkung von Säuren schweflige Säure entwickelt nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_3 + S,$$

und da das Sulfit oder die schweflige Säure nach Gleichung (2) und (3) zweimal so viel Jod verbrauchen wie das Thiosulfat, aus dem sie entstanden sind, so ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, gänzlich sulfitfreie Thiosulfatlösung anzuwenden

---

1) J. Fordos u. A. Gélis haben durch diese Reaktion die Tetrathionsäure entdeckt; Comptes rendus 15, 920 (1842).



und beim Arbeiten in sauren Flüssigkeiten zu verhindern, daß sich schweflige Säure bilden kann.

Die Titration wird, je nach Umständen, entweder in der Weise ausgeführt, daß man die farblose Thiosulfatlösung aus der Bürette zu der braunen Jodlösung fließen läßt, wobei diese immer heller gefärbt und zuletzt durch einen Tropfen Thiosulfat farblos wird; oder die Jodlösung fließt aus der Bürette zur Thiosulfatlösung, wobei die Lösung farblos bleibt, bis ein Tropfen Jodlösung sie plötzlich gelb färbt. Eine viel empfindlichere Endreaktion erzielt man jedoch durch Zusatz von Stärkelösung, die mit der geringsten Menge freien Jods die blaue Lösung von Jodstärke bildet. Im ersten Falle setzt man die Stärkelösung erst hinzu, wenn die Lösung schon ganz schwach gelb geworden ist; sie färbt sich dabei tiefblau, und der kleinste Tropfen Thiosulfat, im Überschuß zugesetzt, bringt plötzliche Entfärbung hervor. Im zweiten Falle, wo die Jodlösung sich in der Bürette befindet, fügt man die Stärkelösung gleich anfangs zur Thiosulfatlösung, die während der Titration farblos bleibt, bis ein Tropfen Jodlösung, im Überschuß zugesetzt, die ganze Lösung plötzlich blau färbt.

Die jodometrischen Titerflüssigkeiten.

Für die jodometrischen Methoden ist, wie für alle maßanalytischen Methoden die wichtigste Frage: welches ist die Ursubstanz? Der geradeste Weg zur Herstellung einer Titerflüssigkeit wäre ja in allen Fällen der, die Substanz, aus der die Titerlösung hergestellt werden soll, in der gewollten Menge abzuwägen und zu einem bestimmten Volum aufzulösen. Dies ist aber, wie die vorher beschriebenen Methoden gezeigt haben, in den wenigsten Fällen möglich. In der Regel gelangt man erst auf dem Umwege über eine andere Ursubstanz zur Einstellung der Titerflüssigkeit. In der Jodometrie werden zwei Lösungen gebraucht, eine Lösung von Natriumthiosulfat und eine Jodlösung. Da es sich in den meisten Fällen um Bestimmung einer durch irgend eine Reaktion freigemachten Menge Jod handelt, so bildet

die Thiosulfatlösung die eigentliche Titerflüssigkeit, und das einfachste wäre, nach der Gleichung:

$$\underset{2\,.\,126{,}92}{2\,J} + \underset{2\,.\,248{,}24}{2(Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O)} = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ + 10\,H_2O.$$

z. B. 24,824 g krystallisiertes Thiosulfat zu einem Liter aufzulösen, und so eine Lösung zu erhalten, von der 1 ccm 0,012692 g Jod entspräche. Es dürfte dabei aber kein Zweifel über die Reinheit und den richtigen Wassergehalt des Salzes bestehen. Nun kommt das krystallisierte Natriumthiosulfat im Handel in sehr reinem Zustande vor, und C. Meineke [1]) hat gezeigt, wie aus einem solchen Produkt ein als Ursubstanz verwertbares Salz bereitet werden kann. Zunächst prüft man qualitativ auf Gehalt an Chlorid, Sulfit, Sulfat und Kalk, aber nicht in der unveränderten Lösung, weil viele Niederschläge in der Thiosulfatlösung löslich sind, besonders Chlorsilber und Baryumsulfat. Man muß daher das Thiosulfat durch Essigsäure zersetzen und erhitzen, bis der Schwefel sich abgesetzt hat und die schweflige Säure verjagt ist. Das Filtrat prüft man in der gewöhnlichen Weise auf Chlorid und Kalk. Auf Sulfit und Sulfat wird gleichzeitig geprüft, indem man die unzersetzte Thiosulfatlösung mit Jodlösung (Jod in Jodkalium) bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt, wodurch Sulfit zu Sulfat oxydiert wird. Versetzt man alsdann mit Chlorbaryum, so darf sich auch nach längerer Zeit keine Trübung von Baryumsulfat zeigen; eine solche kann sowohl von Sulfit als von ursprünglich vorhandenem Sulfat herrühren. Um nun ein Salz, das sich bei dieser Prüfung als rein erwiesen hat, von Feuchtigkeit und eingeschlossener Mutterlauge zu befreien, zerreibt man nach Meineke die Krystalle mit 96 prozentigem Alkohol, saugt ab, wäscht mit absolutem Alkohol und danach einige Male mit Äther aus und läßt das Krystallpulver auf Filtrierpapier ausgebreitet 24 Stunden an der Luft trocknen. Nach dieser Behandlung enthält das Salz den normalen Wasser-

---

1) Chem.-Ztg. 18, 33 (1894).

gehalt, ist nicht hygroskopisch und läßt sich in verschlossener Flasche beliebig lange aufbewahren.

Die von mehreren Autoren empfohlene Entwässerung des chemisch reinen Thiosulfats durch Liegen im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure, auch wohl im Vakuum, liefert ebenfalls ein brauchbares Salz, allein die Behandlung erfordert mehrere Tage, und das wasserfreie Salz ist hygroskopisch.

Wenn nun auch auf die beschriebene Weise eine zuverlässige Ursubstanz hergestellt werden kann, so ist es doch viel gebräuchlicher, den Umweg über reines Jod zu machen. Jod für analytische Zwecke wird heute in sehr reinem Zustande geliefert; da der Analytiker sich aber nie auf garantierte Reinheit verlassen soll, so unterwirft man es einem letzten Reinigungsprozeß. Verflüchtigt sich eine Probe Jod ohne einen Rückstand zu hinterlassen, so kann das Jod höchstens eine geringe Menge Chlor, Brom und Feuchtigkeit enthalten[1]). Man verreibt 5 bis 6 g Jod mit 2 g Jodkalium und trocknet das Gemisch längere Zeit im Exsiccator über Chlorcalcium oder Calciumnitrat. Danach erhitzt man die Masse auf einem großen Uhrglase mit abgeschliffenem Rande, das man mit einem zweiten, gleich großen Uhrglase überdeckt, an dem sich die Joddämpfe zu Krystallen verdichten. Treadwell erhitzt das Gemisch in einem kleinen Becherglase, in welches eine mit kaltem Wasser gefüllte, auf dem Rande des Glases aufliegende

1) Eine Verunreinigung des Jods mit Jodcyan, die früher gefunden wurde, scheint heute nicht mehr zu befürchten zu sein. J. Milbauer u. R. Hac (Zeitschr. f. analyt. Chemie 44, 286 [1905]) haben nach einer neuen Bestimmungsmethode in keiner der untersuchten Proben käuflichen Jods diese Verunreinigung gefunden. Man erkennt Jodcyan, indem man 5 g Jod mit 20 ccm Wasser verreibt und die Flüssigkeit, die das Jodcyan und etwas Jod gelöst enthält, abgießt. Alsdann entfärbt man sie durch Schwefeldioxyd, macht alkalisch, erwärmt mit wenig Ferriferrosulfat und säuert nach dem Erkalten mit Salzsäure an. Ein Cyangehalt gibt sich durch Bildung von Berlinerblau zu erkennen. Vgl. auch C. Meineke, Zeitschr. f. anorg. Chemie 2, 157, 165, 168 (1892).



Glaskugel eingehängt wird. Chlor und Brom werden vom Jodkalium unter Abscheidung äquivalenter Mengen Jod aufgenommen. Wenn sich keine violetten Dämpfe mehr entwickeln, nimmt man den Deckel ab und bringt das sublimierte Jod in ein trocknes Glas. Sollte durch unvorsichtiges Erhitzen etwas Jodkalium in das Jod übergegangen sein, was man nach dem Verflüchtigen einer Probe auf einem Uhrglase erkennt, so muß die Sublimation, diesmal ohne Zusatz von Jodkalium, wiederholt werden. Am besten bewahrt man das zu Abwägungen bestimmte Jod in kleinen verschlossenen Wägegläsern im Exsiccator auf. Als Trockenmittel sollen aber die oben angegebenen Salze und nicht Schwefelsäure benutzt werden, weil nach einigen Autoren das Jod, über Schwefelsäure aufbewahrt, Spuren davon aufnimmt. Auch werden die Schliffflächen des Exsiccators besser nicht eingefettet, weil die immer vorhandenen Joddämpfe das Fett angreifen, was sich durch Bräunung des Fettes zu erkennen gibt; dabei entwickelt sich nach Treadwell Jodwasserstoff, der zur Verunreinigung des Jods beitragen kann.

Das auf die beschriebene Weise gereinigte Jod kann nun als Ursubstanz dienen, d. h. man kann durch Abwägen eine Titerflüssigkeit bereiten, die keiner weiteren Prüfung bedarf.

Nach der Gleichung S. 452:

$$\underset{2.126,92}{2\,J} + \underset{2\,.\,248,24}{2\,(Na_2S_2O_3 + 5H_2O)} = Na_2S_4O_6 + 2NaJ + 10H_2O$$

und aufgrund der Einwertigkeit des Jods, wonach 126,92 g J 1 g H entsprechen, würde eine normale Jodlösung 126,92 g J im Liter enthalten und eine normale Thiosulfatlösung 248,24 g ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$). Solche konzentrierten Lösungen sind indes nicht gebräuchlich; die Reaktion zwischen den beiden Substanzen ist so bestimmt und die Endreaktion mit Stärke so empfindlich, daß zu den meisten Zwecken zehntelnormale und häufig sogar hundertelnormale Lösungen genügen. Man wägt also 12,692 g Jod in einem kleinen

Becherglase ab, setzt 25 bis 30 g Jodkalium hinzu, löst in wenig Wasser auf und spült die Lösung in einen Literkolben, worin sie unter Beobachtung der Temperatur (S. 77) auf 1000 ccm verdünnt wird.

Man hat nun eine richtige $^1/_{10}$ n-Jodlösung, mit der man eine aus dem Thiosulfat (S. 452) bereitete Lösung prüfen kann. Zur Herstellung einer $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung löst man von dem Salz, nach der Gleichung S. 452, 24,824 g in ausgekochtem und wieder erkaltetem destilliertem Wasser zu 1000 ccm auf. Man bringt mit der Pipette 25 ccm Jodlösung in einen Kolben, läßt aus der Bürette die Thiosulfatlösung hinzufließen, bis die Lösung im Kolben nur noch schwach gelb gefärbt ist, fügt 1 bis 2 ccm Stärkelösung S. 463 hinzu und titriert weiter bis zur Entfärbung. Ist die Thiosulfatlösung richtig, so werden genau 25 ccm davon verbraucht; werden aber z. B. nur 24,5 ccm verbraucht, so berechnet man die Korrektion nach der Proportion:

$$\begin{array}{ll} \text{ccm Thios.} & \text{g Jod} \\ 24{,}5 & : 25 \,.\, 0{,}012692 = 1 : x, \text{ woraus} \\ & x = 1{,}0204 \,.\, 0{,}012692 \text{ g Jod,} \end{array}$$

d. h. 1 ccm Thiosulfat entspricht 0,01295 g Jod. Diese Zahl wird auf der Thiosulfatflasche vermerkt.

Wie alle Titerflüssigkeiten, müssen auch die beiden jodometrischen Lösungen von Zeit zu Zeit auf Richtigkeit geprüft werden. Es kommt daher vor allem die Haltbarkeit der Lösungen in Frage. Löst man das Thiosulfat in Wasser, aus dem die Kohlensäure durch Auskochen vertrieben wurde, so hält sich die Lösung in gut verschlossener Flasche monatelang unverändert. Kommt aber Kohlendioxyd damit in Berührung, was auf die Dauer unvermeidlich ist, so tritt Zersetzung nach folgenden Gleichungen ein:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,H_2CO_3 = 2\,NaHCO_3 + H_2S_2O_3,$$
$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S.$$

Aus der durch die Kohlensäure frei gemachten Thioschwefelsäure bildet sich also, unter Abscheidung von Schwefel,

schweflige Säure, und diese erfordert, nach S. 450, doppelt so viel Jod wie die Thioschwefelsäure, aus der sie entstanden ist[1]). Die Lösung muß ferner vor direktem Sonnenlichte geschützt und an einem möglichst kühlen Orte aufbewahrt werden.

Die Jodlösung erfordert dieselben Vorsichtsmaßregeln: guten Verschluß der Flasche und Schutz vor direktem Licht, daher auch am besten Anwendung einer Flasche aus braunem Glase. Die beim häufigen Öffnen der Flasche unvermeidliche Verdunstung erstreckt sich aber nicht allein auf das Lösungswasser, sondern auch auf das Jod selbst, und dieser Verlust ist bedeutender, so daß die Lösung allmählich schwächer werden kann. Durch den S. 455 empfohlenen Zusatz einer erheblichen Menge Jodkalium wird jedoch der Dampfdruck des Jods sehr vermindert, der Verlust durch Verflüchtigung daher möglichst beschränkt.

Sollen nun die Jod- und Thiosulfatlösung auf Richtigkeit geprüft werden, so geht man am besten von einer bekannten Menge Jod aus, auf die man die Thiosulfatlösung einstellt, und benutzt diese dann wieder zur Einstellung der Jodlösung.

Wie S. 449 angedeutet, werden nach der jodometrischen Methode bestimmt: 1. direkt das Jod selbst und indirekt die Stoffe, die Jod aus einer Jodkaliumlösung frei machen; zu diesen Bestimmungen dient die Thiosulfatlösung; 2. Stoffe, die durch Jod oxydiert werden; hierzu dient die Jodlösung. Beide Arten von Bestimmungen können nun auch so ausgeführt werden, daß man bei 1. Thiosulfat im Über-

1) Nach G. Topf (Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 146 [1887]) kann sich kein Sulfit bilden; durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Sauerstoff kann wohl Sulfat entstehen. Die Gegenwart von Sulfit läßt sich erkennen, wenn man die Thiosulfatlösung zu einer neutralen Jodlösung bis zum Verschwinden des freien Jods hinzufügt und die Lösung mit Methylorange auf saure Reaktion prüft, die nach Gleichung (2) S. 450, von gebildetem Jodwasserstoff herrühren würde; aus Thiosulfat entsteht dabei keine Säure, vgl. Gleichung (1).

schuß hinzufügt und den Überschuß durch Jodlösung zurücktitriert, und bei 2. Jodlösung im Überschuß hinzufügt und das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Allgemeine Vorschriften lassen sich nicht darüber geben, ob es im einzelnen Falle zweckmäßiger ist, mit nur einer Titerflüssigkeit zu arbeiten, oder ob es besser ist, einen Überschuß hinzuzufügen und somit beide Titerflüssigkeiten anzuwenden. Am einfachsten erscheint es, nur mit einer Flüssigkeit zu arbeiten; bei der ersten Art Operationen würde man also das freie Jod, unter Zusatz von Stärke, bis zum Verschwinden der blauen Farbe mit Thiosulfat titrieren. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, daß man nur eine Flüssigkeit (Thiosulfat) einzustellen braucht, und daß, falls das Jod in saurer Lösung vorhanden ist, kein Anlaß zur Bildung von schwefliger Säure aus dem Thiosulfatüberschuß und der Säure gegeben, somit die S. 451 erwähnte Fehlerquelle vermieden wird. Hierbei ist nur zu bemerken, daß man nach dem Verschwinden der blauen Farbe häufig im Ungewissen darüber ist, ob nicht einige Tropfen Thiosulfat zuviel zugesetzt wurden, man zieht es deshalb meistens vor, mit der auf die Thiosulfatlösung eingestellten Jodlösung die Bläuung wieder hervorzurufen, um, wenn nötig, eine Korrektion machen zu können. Man hat also beide Titerflüssigkeiten nötig.

Bei vielen Operationen der zweiten Art, d. h. bei der Oxydation von Stoffen durch Jod ist die Anwendung eines Jodüberschusses notwendig oder doch genauer, so daß man zum Zurücktitrieren dieses Überschusses auch hier der zweiten Titerflüssigkeit bedarf.

Kurz, wir nehmen an, zu jodometrischen Bestimmungen sind beide Lösungen, Thiosulfat und Jod, erforderlich und beide müssen von Zeit zu Zeit kontrolliert werden.

Titerstellung der Thiosulfatlösung 1. mit reinem Jod. Ist man im Besitz von reinem Jod (S. 453), so ist es am einfachsten, eine bestimmte Menge davon abzuwägen und darauf die Thiosulfatlösung einzustellen. Es kommt nur darauf an, Verlust von Jod durch Verflüchtigung

zu vermeiden. Zu dem Zweck empfiehlt Treadwell[1]), nachdem J. Wagner[2]) auf diese Fehlerquelle aufmerksam gemacht hatte, das Jod in einer konzentrierten Lösung von Jodkalium gelöst zu wägen. Man bringt in ein mit gut schließendem Glasstopfen versehenes Wägegläschen 2 bis 2,5 g reines jodatfreies (s. S. 467) Jodkalium und 0,5 ccm Wasser verschließt und wägt. Danach bringt man 0,4 bis 0,5 g reines Jod hinzu, verschließt sofort und wägt wieder. Die Gewichtsdifferenz gibt die Jodmenge an. Eine Lösung von ca. 1 g Jodkalium in 200 ccm Wasser befindet sich in einem $^1/_2$ l-Erlenmeyerkolben; man hält den Kolben schräg, läßt das Wägegläschen vorsichtig darin hinabgleiten und öffnet den Stöpsel erst im Moment des Hinabgleitens; den Stöpsel läßt man ebenfalls hineinfallen. Man hat auf diese Weise eine Jodlösung von bekanntem Gehalt, zu der man unter Umschwenken die Thiosulfatlösung aus der Bürette fließen läßt, bis die Farbe hellgelb geworden ist. Alsdann fügt man 2 bis 3 ccm Stärkelösung (S. 463) hinzu und titriert vorsichtig weiter bis auf farblos.

Werden C ccm Thiosulfat auf eine Einwage von E g Jod verbraucht, so entspricht 1 ccm Thiosulfat $\frac{E}{C}$ g Jod.

Man macht natürlich zwei oder drei Bestimmungen und nimmt daraus den Mittelwert.

Will man, was zu manchen Rechnungen bequem ist, den Titer des Thiosulfats in $^1/_{10}$ n-Lösung ausdrücken, so erhält man den Faktor wie folgt: 1 ccm einer genau $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung entspricht 0,012692 g Jod, daher die Proportion:

g J Thiosulfat

$$0{,}012692 : \frac{1}{10}\,n = \frac{E}{C} : x, \quad \text{woraus } x = \frac{E}{C \,.\, 0{,}012692} \cdot \frac{1}{10}\,n,$$

d. h. hat man eine gewisse Zahl Kubikzentimeter der vorhin

---

1) Kurzes Lehrb. d. anal. Chemie II. 5. Aufl. (1911).

2) Maßanalyt. Studien Leipzig, 54 (1898).

eingestellten Thiosulfatlösung bei irgend einer Bestimmung verbraucht und will wissen, wieviel Kubikzentimeter $^{1}/_{10}$ n-Thiosulfat man verbraucht haben würde, so muß man die Zahl mit dem Faktor $\frac{E}{C \,.\, 0{,}012692}$ multiplizieren.

Titerstellung der Thiosulfatlösung 2. mit Jod, welches durch stärkere Oxydationsmittel abgeschieden wurde. a) Durch Kaliumbijodat. — C. v. Than[1]) hat vorgeschlagen, anstatt reines Jod als solches abzuwägen und nach dem Auflösen in Jodkalium als Ursubstanz zu benutzen, Jod durch Kaliumbijodat nach folgender Reaktion aus Jodkalium abzuscheiden:

$$\underset{389{,}95}{KH(JO_3)_2} + 10KJ + 11HCl = 11KCl + 6\,H_2O + \underset{12\,.\,126{,}92}{12J.}$$

Wie die Gleichung zeigt, wird bei der Reaktion auch das Jod des Bijodats abgeschieden; das gesamte Jod bleibt im Überschuß des Jodkaliums gelöst, und wenn eine gewogene Menge reinen Bijodats angewandt wird, so kann man also aus dieser berechnen, wieviel freies Jod in Lösung ist. Es kommt alles darauf an, ob man ein reines Bijodat hat, das als Ursubstanz dienen kann. Nach den Untersuchungen von J. Wagner[2]) ist das käufliche Salz nicht so zuverlässig, wie C. Meineke[3]) es befunden hat. Die Reindarstellung ist umständlich und mit Verlust verknüpft; Vorschläge aber, die darauf hinauslaufen, eine Substanz so oft umzukrystallisieren, bis ihr Wirkungswert konstant gefunden wird, verdienen in der Praxis keine Beachtung. So hat auch das Kaliumbijodat nur die wertvolle Eigenschaft, eine sehr gut haltbare Lösung zu bilden; hat man den Wirkungswert einer solchen Lösung mit einer Thiosulfatlösung, die auf reines Jod als Ursubstanz eingestellt wurde, einmal ermittelt, so kann die Bijodatlösung benutzt werden, um

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 16, 477 (1877).
2) Maßanalyt. Studien, Leipzig, 59 (1898).
3) Chem.-Ztg. 19, 2 (1896).

die Thiosulfatlösung zu kontrollieren oder den Titer einer frisch bereiteten Thiosulfatlösung zu bestimmen.

Wenn man, reines Bijodat vorausgesetzt, nach den Gewichtsverhältnissen der obigen Gleichung ein Liter Bijodatlösung bereiten will, das, mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure zersetzt, so viel Jod ausscheidet, wie ein Liter $^1/_{10}$ n-Jodlösung enthält, also 12,692 g J, so ergibt die Proportion:

$$\overset{\text{g J}}{12 \,.\, 126{,}92} : \overset{\text{g } KH(JO_3)_2}{389{,}95} = 12{,}692 : x, \quad \text{woraus } x = 3{,}2496,$$

daß man 3,2496 g Kaliumbijodat zu einem Liter auflösen muß.

Man löst im Erlenmeyerkolben etwa 2 g jodatfreies Jodkalium in möglichst wenig Wasser, säuert mit 5 ccm Salzsäure (1 : 5) an und fügt 25 ccm Bijodatlösung hinzu. Nach dem Verdünnen auf etwa 200 ccm titriert man das ausgeschiedene Jod mit einer Thiosulfatlösung, deren Wirkungswert nach S. 457 festgestellt wurde, bis auf schwachgelb und nach Zusatz von Stärkelösung bis auf farblos. Entspricht 1 ccm Thiosulfat P g Jod und wurden C ccm davon verbraucht, so entspricht 1 ccm Bijodatlösung $\frac{CP}{25}$ g Jod.

b) Abscheidung von Jod aus Jodkalium durch Kaliumdichromat. — Nach S. 442 läßt sich Kaliumdichromat leicht rein darstellen. K. Zulkowsky[1]) hat vorgeschlagen, dieses Salz zu benutzen, um aus einer Lösung von reinem Jodkalium Jod auszuscheiden nach der Gleichung:

$$\underset{294{,}2}{K_2Cr_2O_7} + 6\,KJ + 14\,HCl = 8\,KCl + 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O + \underset{6\,.\,126{,}92}{6\,J},$$

und auf diese, aus dem angewandten Dichromat bekannte Menge Jod die Thiosulfatlösung einzustellen. Hier bildet

1) Journ. f. prakt. Chemie 103, 351 (1868).

also das Kaliumdichromat die Ursubstanz, die den Vorteil hat, eine sehr gut haltbare Lösung zu liefern, so daß man zu jeder Zeit eine zuverlässige Titerlösung zur Einstellung oder Kontrolle von Thiosulfatlösung zur Hand hat. Soll 1 Liter Dichromatlösung aus Jodkalium so viel Jod ausscheiden wie 1 Liter $^1/_{10}$ n-Jodlösung im freien Zustande enthält, d. h. 12,692 g J, so ergibt die aus obiger Gleichung abgeleitete Proportion:

$$\begin{matrix} \text{g J} & \text{g } K_2Cr_2O_7 & & \\ 6 . 126{,}92 : & 294{,}2 & = 12{,}692 : x, & \text{woraus } x = 4{,}9033, \end{matrix}$$

daß man 4,9033 g $K_2Cr_2O_7$ zu einem Liter auflösen muß.

Nach G. Bruhns[1]) verfährt man zur Einstellung einer Thiosulfatlösung mit dieser Dichromatlösung in folgender Weise. Man bringt in eine Stöpselflasche von 200 bis 300 ccm Inhalt 1 g festes Jodkalium, dann 20 ccm der Dichromatlösung und 5 ccm konzentrierte Salzsäure. Durch vorsichtiges Schwenken mischt man und spritzt die Wandungen mit etwa 100 ccm Wasser in der Weise ab, daß das Wasser sich nicht mit der Lösung vermischt und somit einen Schutz gegen Verdampfung von Jod bildet. Nachdem die Flasche eine halbe Stunde an einem dunkeln Platz gestanden hat, titriert man, indem man zuerst den Stopfen mit einigen Tropfen Thiosulfatlösung aus der Bürette benetzt und wieder in die Flasche hinein mit Wasser abspritzt. Hierdurch werden Spuren von verdunstetem Jod, die sich besonders leicht an die rauhen Schliffflächen des Stöpsels ansetzen, wieder gewonnen. Danach läßt man die Thiosulfatlösung an der Wand der Flasche hinunterfließen, wobei man beständig umschwenkt, aber nicht zu heftig, um die Verdunstung des Jods nicht zu begünstigen. Wenn die Lösung durchsichtig braungelb geworden ist, fügt man einige Kubikzentimeter Stärkelösung hinzu, wodurch sie dunkel gefärbt wird, und tropft weiter Thiosulfat hinzu, bis die Farbe in reines Grün umschlägt. Dieser Farben-

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 49, 277 (1906).

wechsel ist sehr scharf, selbst bei künstlicher Beleuchtung. Zuletzt setzt man den Stöpsel auf und schüttelt um, wobei häufig eine Nachbläuung stattfindet, ein Zeichen dafür, daß noch Spuren von Joddampf in der Flasche schwebten. Ein Tropfen Thiosulfat genügt meist, die Endreaktion bleibend hervorzubringen.

c) Abscheidung von Jod aus Jodkalium durch Kaliumpermanganat. — Nach folgender Gleichung wirkt Permanganat auf Jodkalium in Gegenwart von Salzsäure ein:

$$\underset{158,03}{KMnO_4} + 5KJ + 8HCl = 6KCl + MnCl_2 + 4H_2O + \underset{5\,.\,126,92}{5J}$$

Auf diese Umsetzung gründete J. Volhard[1]) die Titerstellung der Permanganatlösung, indem er das ausgeschiedene Jod mit einer auf Dichromat eingestellten Thiosulfatlösung bestimmte (S. 465). Umgekehrt ist auch die Titerstellung des Thiosulfats sehr bequem, wenn man eine genau eingestellte Permanganatlösung (S. 303ff.) zur Hand hat; eine solche zu dem genannten Zweck erst einzustellen, wäre natürlich viel zu umständlich. Man verfährt wie unter a) und b), indem man 1 bis 2 g Jodkalium in wenig Wasser löst, mit Salzsäure versetzt und 20 ccm $^1/_{10}$ n-Permanganat hinzufügt. Die braune Lösung wird wie unter a) mit dem einzustellenden Thiosulfat titriert. Daß eine $^1/_{10}$ n-Permanganatlösung, die nach S. 301 3,1606 g $KMnO_4$ im Liter enthält, einer $^1/_{10}$ n-Jodlösung, die 12,692 g J im Liter enthält, äquivalent ist, ergibt sich nach der aus obiger Gleichung abgeleiteten Proportion:

$$\underset{158,03}{\text{g } KMnO_4} : \underset{5\,.\,126,92}{\text{g J}} = 3,1606 : x, \text{ woraus } x = 12,692.$$

Jeder Kubikzentimeter der zugesetzten $^1/_{10}$ n-Permanganatlösung scheidet also 0,012692 g Jod aus.

Bruhns, der die Titerstellung des Thiosulfats mit

1) s. S. 319.

Permanganat als die bequemste empfiehlt, macht darauf aufmerksam, daß sowohl Chromsäure wie Permangansäure das Thiosulfat zu Sulfat, nicht zu Tetrathionat, oxydieren. Man darf deshalb mit dem Zusatz von Thiosulfat nicht eher beginnen, als bis alle Chromsäure und Permangansäure reduziert ist. Beim Chromatverfahren b) läßt sich dieser Zeitpunkt nicht erkennen; man muß daher die vorgeschriebene Zeit warten, um der Vollständigkeit der Reduktion sicher zu sein. Beim Permanganatverfahren c) dagegen hat man diese Sicherheit, sobald sich eine klare dunkelbraune Lösung ohne Mangansuperoxydflocken und ohne festes Jod gebildet hat.

Hat man bei der Titration durch Unachtsamkeit zuviel Thiosulfat zugesetzt, so läßt sich dessen Überschuß nicht mit der Chromat- oder der Permanganatlösung zurücktitrieren, weil diese Lösungen, wie vorhin erwähnt, das Thiosulfat unter Sulfatbildung oxydieren.

Die beschriebenen Methoden zur Titerstellung des Thiosulfats können als gleichwertig bezeichnet werden. Eingehenderes darüber, sowie auch über andere Methoden findet man an den in der Fußnote angeführten Stellen[1]).

Die Stärkelösung.

Über die Stärkelösung ist so viel geschrieben worden, und über die beste Art, sie zu bereiten, gehen die Meinungen so weit aus einander, daß man sich darauf beschränken muß, einige der bewährtesten Lösungen zu beschreiben und den Leser, der sich für Eingehenderes über den Gegenstand interessiert, auf die unten[2]) angeführte Literatur zu verweisen.

1) G. Topf, Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 137, 277 (1887); M. Gröger, Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 353; 1894, 13; F. Fessel, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 23, 67 (1900); R. Riegler, Zeitschr. f. analyt. Chemie 35, 305 (1896); **46**, 44 (1907); C. F. Walker, Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, 99 (1898); A. Casolari, Chem. Zentralbl. 1908, I, 887, 888.

2) Mohr-Classen, Lehrb. d. Titriermeth. 7 Aufl., S. 303 (1896); Theoretisches: F. Mylius, Ber. d. deutschen chem.



Im allgemeinen ist jede Stärkelösung brauchbar, die keine festen Stärketeilchen suspendiert enthält und mit Jod eine rein blaue Lösung gibt. Man kann sie zu jeder Versuchsreihe frisch bereiten, indem man eine Messerspitze voll Stärkepulver mit wenig Wasser im Reagierrohr bis zur feinen Zerteilung stark schüttelt, etwas mehr Wasser zugibt, wieder schüttelt und so fort, bis das Glas dreiviertel voll und das Pulver gleichmäßig im Wasser verteilt ist. Darauf erhitzt man, indem man das Glas beständig durch die Flamme hin und herzieht und dabei um seine Achse dreht, bis die Flüssigkeit ins Kochen gerät. Auf diese Weise erhält man einen ganz dünnen Stärkekleister in Form einer opalisierenden Flüssigkeit, von der man nach dem Abkühlen einige Kubikzentimeter zu der durch Jod nur noch ganz schwach gelb gefärbten Lösung hinzufügt. Beim längeren Stehen an der Luft verdirbt dieses Reagens, es bildet sich ein Bodensatz, und die überstehende Lösung wird durch Jod nicht mehr rein blau, sondern rötlich gefärbt; alsdann kann man es nicht mehr gebrauchen.

Es sind viele Vorschriften gegeben worden, die Stärkelösung durch Zusätze verschiedener Art haltbar zu machen. Sehr bewährt hat sich die Jodzinkstärkelösung, die als 0,4 prozentige Lösung in guter Qualität käuflich ist.

„Lösliche Stärke“ ist ein Präparat, das sich in heißem, sogar in kaltem Wasser vollständig klar löst; sie wurde zuerst von Zulkowsky (s. Anmerkung 1) durch Erhitzen von Stärke mit Glycerin erhalten und wird von der Firma

Ges. 20, 688 (1887); Ch. F. Roberts, 27, IV, 602 (1894); G. Rouvier, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 2, 112 (1892); F. W. Küster, Ann. d. Chemie 283, 360 (1894). — Darstellung und Verhalten: K. Zulkowsky, Ber. d. deutschen chem. Ges. 13, II, 1395 (1880); G. Topf, Zeitschr. f. analyt. Chemie 26, 138 (1887); C. Meineke, Chem.-Ztg. 18, 157 (1892); C. Lonnes, Zeitschr. f. analyt. Chemie 33, 409 (1894); C. J. Lintner, Journ. f. prakt. Chemie (2) 34, 381 (1886); A. Wroblewski, Chem.-Ztg. 22, 375 (1898) u. Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, 607 (1901); A. Seyda, Chem.-Ztg. 22, 1086 (1898); Zeitschr. f. analyt. Chemie 38, 464 (1899); 39, 104 (1900); J. Wagner, Maßanal. Studien, Leipzig (1898).

Dr. Schuchardt in Görlitz fabriziert. Diese lösliche Stärke muß als teigige Masse unter Alkohol aufbewahrt werden, weil sie nach dem Trocknen ihre Löslichkeit verliert.

Im trocknen Zustande wird lösliche Stärke unter der Bezeichnung „lösliche Ozonstärke" von Carl Conrad in Kyritz fabriziert. J. Wagner empfiehlt sie als den beiden vorher erwähnten Sorten gleichwertig; man stellt eine zweiprozentige Lösung her, indem man das Pulver mit wenig kaltem Wasser anreibt und unter Umrühren in die nötige Menge siedenden Wassers gießt, wonach man rasch abkühlt. Die Lösung hält sich sehr lange.

Die Menge der zugesetzten Stärkelösung ist auf die Titration ohne jeden Einfluß; 2 ccm der vorhin beschriebenen Lösungen genügen.

Die Zusammensetzung der Jodstärke, d. h. der Substanz, welche die blaue Färbung verursacht, ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Aus Meinekes Versuchen geht so viel hervor, daß zur Hervorbringung der größten Empfindlichkeit der Reaktion die Gegenwart von Salzen erforderlich ist, und daß unter diesen das Jodkalium die größte Wirkung besitzt. Jodkalium ist aber bei allen jodometrischen Bestimmungen in Lösung.

Titerstellung einer Kaliumpermanganatlösung auf jodometrischem Wege (worauf S. 319 u. 442 verwiesen wurde).

J. Volhard [1]) zieht diese Art der Titerstellung allen anderen (s. S. 303 ff.) vor. Läßt man Permanganatlösung in eine mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Jodkalium eintropfen, so wird Jod abgeschieden, welches, falls ein genügender Überschuß von Jodkalium vorhanden ist, in diesem gelöst bleibt. Der Oxydationsvorgang in seiner einfachsten Form dargestellt, verläuft nach dem Schema:

$$Mn_2O_7 + 10\,HJ = 2\,MnO + 5\,H_2O + 10\,J,$$

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 198, 333, 348 (1879).



wonach also die 5 Atome wirksamer Sauerstoff des Mn_2O_7 10 Atome Jod in Freiheit setzen. Das Jod wird mit einer Thiosulfatlösung, deren Wirkungswert gegen Jod bekannt ist, titriert, und die Mengenverhältnisse ergeben sich aus den Gleichungen:

$$\underset{316,06}{2KMnO_4} + 10KJ + 16HCl = 2MnCl_2 + 12KCl + 8H_2O + 10J,$$

$$10J + \underbrace{10Na_2S_2O_3, 5H_2O}_{2482,4} = 5Na_2S_4O_6 + 10NaJ + 50H_2O.$$

Danach entsprechen 2482,4 g Thiosulfat 316,06 g Permanganat. Will man nun eine Lösung einstellen, die in 1000 ccm 5,659 g $KMnO_4$ enthält (von der also nach S. 302 1 ccm 0,01 g Fe entspricht), so ergibt sich die Stärke der entsprechenden Thiosulfatlösung aus der Proportion:

g $KMnO_4$ g Thiosulfat

$$316,06 : 2482,4 = 5,659 : x; \text{ woraus } x = \frac{5,659 . 2482,4}{316,06}$$

$$= 44,447 \text{ g Thiosulfat.}$$

Von einer Thiosulfatlösung, welche diese Menge reines Salz im Liter enthält, entspricht also auch 1 ccm 0,01 g Fe.

Fügt man nun C ccm Permanganat zu einer genügend großen Menge angesäuerter Jodkaliumlösung, und verbraucht man zur Titrierung des dabei ausgeschiedenen Jods C′ ccm der Thiosulfatlösung, so entsprechen diese 0,01 C′ g Fe, und es ergibt sich aus der Proportion:

ccm $KMnO_4$ g Fe

$$C : 0,01\,C' = 1 : x, \text{ daß}$$

1 ccm der Permanganatlösung $0,01 \frac{C'}{C}$ g Fe entspricht.

Eine genügend starke Jodkaliumlösung erhält man durch Auflösen von etwa 5 g jodatfreiem KJ zu 100 ccm. Von dieser Lösung mißt man etwa 10 ccm ab, verdünnt mit ca. 150 ccm Wasser, fügt ungefähr 5 ccm reine, chlorfreie Salzsäure hinzu und läßt unter stetigem Umrühren eine

genau abgemessene Menge (z. B. 20 ccm) Permanganatlösung (C) hinzufließen. Alsdann wird das ausgeschiedene Jod, zuletzt auf Zusatz von Stärkelösung, mit der Thiosulfatlösung (C') titriert, wodurch man die Daten für die obige Berechnung erhält.

Die Thiosulfatlösung wird in den seltensten Fällen den oben angegebenen Gehalt an Salz haben; in der Regel wird ihr Wirkungswert gegen reines Jod ermittelt, wodurch ein leicht zu berechnender konstanter Faktor in die Rechnung kommt.

Aufgrund einer eingehenden Prüfung hält T. Milobendzki [1]) die jodometrische Titerbestimmung von Kaliumpermanganat nach Volhard für vollkommen geeignet für die analytische Praxis.

Bestimmung von freiem Jod.

Man löst 2 bis 3 g reines [2]) Jodkalium im 100 ccm-Kolben in möglichst wenig Wasser auf, wägt eine beliebige Menge Jod im verschlossenen Wägegläschen ab, schüttet daraus etwa 1 g in den Kolben und wägt zurück. Nachdem sich das Jod aufgelöst hat, verdünnt man mit Wasser bis zur Marke, bringt mit der Pipette 25 oder 30 ccm der Lösung in einen Kolben und titriert mit der $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 46, 18 (1907).

2) Das Jodkalium enthält oft, von seiner Darstellung herrührend, Kaliumjodat. Die Lösung eines solchen Präparates gibt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auf Zusatz von Stärkelösung Blaufärbung:

$$5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2SO_4 = 6\,J + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

In den Fällen, wo das zu bestimmende Jod sich in saurer Jodkaliumlösung befindet, würde man also, infolge dieser Reaktion, zu viel Jod finden. Man darf daher die Prüfung des Jodkaliums auf Jodat nie unterlassen und muß, falls kein reines Salz zur Hand ist, den Thiosulfatverbrauch durch besonderen Versuch ermitteln und bei der Analyse in Abzug bringen. Reines Salz wird indes von den Handlungen geliefert; die Reinigung im Laboratorium ist zu umständlich.

bis auf schwach gelb. Dann fügt man einige Kubikzentimeter Stärkelösung (S. 463) hinzu und titriert bis auf farblos. Die Operation ist also dieselbe wie die Titerstellung des Thiosulfats mit Jod (S. 457). Ob man die dort angegebene Vorsicht beim Abwägen und Auflösen des Jods gebrauchen will, hängt vom Genauigkeitsgrad ab, den man erreichen will; meistens genügt das hier angegebene einfachere Verfahren.

Ist das Jod mit Chlor oder Brom, in Form von Chlorjod oder Bromjod, verunreinigt, so wird mehr Thiosulfat verbraucht, als dem Jodgehalt entspricht. Chlorjod z. B. zersetzt sich mit Wasser nach der Gleichung:

$$5\,JCl + 3\,H_2O = HJO_3 + HJ + 5\,HCl, \qquad (1)$$

und die so gebildete Jodsäure macht in Gegenwart der Salzsäure aus dem Jodkalium weiter 6 Atome frei:

$$HJO_3 + 5\,KJ + 5\,HCl = 6\,J + 3\,H_2O + 5\,KCl, \qquad (2)$$

so daß also 5 JCl 10 J frei machen.

Hieran wird auch nichts geändert, wenn man nach dem Vorschlage von H. Hennecke[1]) das Jod anstatt in Jodkaliumlösung, in Chloroform auflöst und diese Lösung mit Thiosulfat unter Schütteln titriert bis zum Verschwinden der violetten Färbung. Denn es wird ja, worauf E. Jünger[2]) und H. Frerichs[3]) hingewiesen haben, Jodnatrium bei der Oxydation des Thiosulfats durch Jod gebildet (Gleichung (1) S. 450), und da mit der Thiosulfatlösung Wasser in die Mischung kommt, so sind die Bedingungen für die Bildung von Jodsäure nach Gleichung (1), sowie für die Ausscheidung von Jod aus dem Jodnatrium und der Jodsäure nach Gleichung (2) vorhanden. Chlorjod, Bromjod und müssen daher nach weiter unten angegebenen Methoden besonders bestimmt werden.

Handelt es sich um die Bestimmung des gesamten

1) Pharm. Ztg. 49, 957 (1904).
2) Ebenda S. 1040.
3) Apoth.-Ztg. 20, 13 (1905).

Jods, d. h. des freien und des an Chlor und Brom gebundenen, so bringt man eine abgewogene Menge Jod mit überschüssigem Eisenpulver und Wasser zusammen und erwärmt gelinde, wodurch Ferrojodid, Ferrochlorid und Ferrobromid als farblose Flüssigkeit gebildet werden. Aus der vom überschüssigen Eisen abfiltrierten Lösung wird das Jod mit Ferrichlorid frei gemacht, wie weiter unten beschrieben.

Befindet sich das zu bestimmende Jod in alkoholischer Lösung, so verdünnt man mit Wasser und bringt etwa ausgeschiedenes Jod durch Zusatz von Jodkalium wieder in Lösung. Wenn die Alkoholmenge über 25% der Flüssigkeit beträgt, so titriert man mit der Thiosulfatlösung bis zum Umschlag von gelb in farblos, weil die Jodstärkereaktion durch den Alkohol beeinträchtigt wird.

Die Berechnung des Jods ergibt sich in allen Fällen einfach aus dem verbrauchten Volum $^1/_{10}$ n-Thiosulfat, von dem man aus der Einstellung weiß: 1 ccm entspricht einem bestimmten Gewicht Jod.

Bestimmung von Jod in Jodiden.

Bei dieser Operation muß das Jod zunächst durch eine andere Substanz in Freiheit gesetzt werden; das freie Jod kann darauf entweder durch Destillation in vorgelegte Jodkaliumlösung übergetrieben oder mit Schwefelkohlenstoff (oder Chloroform) ausgeschüttelt werden, oder man titriert es unmittelbar in der Flüssigkeit, in der die Zersetzung des Jodids stattgefunden hat.

1. Zersetzung des Jodids mit Ferrisalz und Destillation. — Das Verfahren beruht auf der Zersetzung von Jodwasserstoff durch Ferrilösung nach folgender Gleichung:

$$2\,HJ + Fe_2(SO_4)_3 = 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + 2\,J \text{ (Duflos).}$$

Anderseits wird aber auch beim Destillieren von Jod mit



Ferrosalz Jodwasserstoff und Ferrisalz gebildet, so daß die Reaktion auch im umgekehrten Sinne verlaufen kann[1]).

Bei der Jodbestimmung tritt indes kein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Vorgängen ein, weil das frei gemachte Jod mit den Wasserdämpfen überdestilliert wird; die Zersetzung verläuft daher nach der angegebenen Gleichung vollständig.

Als Apparat kann ein beliebiger Destillierapparat benutzt werden, an dem Kork- und Kautschukverbindungen an allen Stellen vermieden sind, wo die Joddämpfe vorbeistreichen. Stortenbeker (S. 483) benutzt eine tubulierte Retorte von $^1/_4$ l Inhalt, an deren Hals eine engere etwa 40 cm lange Röhre in stumpfem Winkel angeschmolzen ist. Diese als Luftkühler dienende Röhre ist durch Schliff mit einem in Kühlwasser gestellten Peligotrohre verbunden, dessen zweiter Schenkel mittels Kautschukstopfen ein kleines Rohr trägt, das mit Jodkaliumlösung befeuchtete Glasperlen enthält. Man feuchtet mit derselben Lösung auch den Schliff an, wo Kühlrohr und Peligotrohr aneinander gefügt sind. Der Apparat wird so aufgestellt, daß der Hals der Retorte schräg nach oben, das Kühlrohr abwärts gerichtet steht.

Zur Ausführung gießt man so viel Jodkaliumlösung (1 : 10) in das Peligotrohr, daß die Kugeln etwa bis zum Drittel angefüllt sind, und bringt in die Retorte eine Menge Jodid, die nicht mehr als etwa 0,5 g Jod entspricht, damit man mit einer Bürettenfüllung $^1/_{10}$ n-Thiosulfat auskommt. Dazu gibt man 10 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten, mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung von Ferriammoniumalaun[2]) (ca. 330 g im Liter) und ver-

---

1) W. Stortenbeker, Zeitschr. f. analyt. Chemie 29, 276 (1890).

2) Aus Ferrichloridlösung sind die letzten Reste von Jod schwieriger auszutreiben. Ferrisulfat verdient auch deshalb den Vorzug, weil seine Lösung schwächer gefärbt ist als die des Chlorids und man daher besser erkennen kann, ob alles Jod aus der Lösung entfernt ist.



dünnt mit Wasser auf 100 bis 150 ccm. Man fügt zweckmäßig etwas Talkpulver hinzu, um das Stoßen zu vermeiden. Alsdann destilliert man, bis keine violetten Joddämpfe mehr sichtbar sind und die kochende Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Ein Durchsaugen von Luft oder Durchleiten von Kohlendioxyd ist in der Regel unnötig, weil die Wasserdämpfe das gesamte Jod in die Jodkaliumlösung überführen.

Die erkaltete Lösung kann, nach Abspülung der Glasperlen, in dem Peligotrohre selbst mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat titriert werden, wobei man die Stärke, wie immer, erst gegen Ende zusetzt; 1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat = 0,012692 g Jod.

Die beschriebene Methode eignet sich besonders auch zur Trennung des Jods von Brom und Chlor, weil Bromide und Chloride dabei nicht zersetzt werden (s. weiter unten).

Dagegen werden die unlöslichen und schwer löslichen Jodide, AgJ, PbJ_2, HgJ, HgJ_2, CuJ durch Ferrisalz nur unvollständig zersetzt. Diese löst man nach Ed. Meusel[1]) in möglichst wenig Natriumthiosulfat, fällt Silber, Blei und Kupfer mit Schwefelnatrium, Quecksilber mit Schwefelammonium und filtriert die Metallsulfide ab. Das Filtrat enthält das gesamte Jod als Natriumjodid, außerdem aber Natriumsulfid und -thiosulfat. Man dampft auf Zusatz von etwas Natronlauge ein und führt die beiden letztgenannten Verbindungen in Sulfat über, indem man während des Eindampfens Wasserstoffsuperoxyd in kleinen Mengen zusetzt. Den Abdampfrückstand bringt man in das Destilliergefäß, säuert mit Schwefelsäure an und destilliert auf Zusatz von Ferrisalz, wie beschrieben.

Cuprojodid, CuJ, gibt nach G. A. Barbieri[2]) beim Destillieren mit Cuprichlorid alles Jod ab nach dem Schema:

$$CuJ + CuCl_2 = 2\,CuCl + J.$$

Anstatt Cuprichlorid kann man auch eine Lösung von

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 9, 208 (1870).
2) Chem. Zentralbl. 1907, II, 128.



200 g Kupfervitriol und 300 g Chlorkalium im Liter anwenden.

2. Zersetzung des Jodids mit salpetriger Säure und Ausschütteln. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Jodwasserstoff wird alles Jod abgeschieden nach der Gleichung:

$$HJ + HNO_2 = H_2O + NO + J$$

und kann durch Schütteln der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff in diesen übergeführt werden, allerdings nicht vollständig (s. Anmerkung[1]). Ein Abdestillieren des Jods

---

1) Ist ein Körper (z. B. J) in zwei Lösungsmitteln (z. B. H_2O und CS_2) löslich und schüttelt man 1 ccm des einen Lösungsmittels (H_2O), der p g des Körpers (J) enthält, mit 1 ccm des zweiten Lösungsmittels (CS_2), so geht nicht die ganze Menge p in dieses Lösungsmittel über, selbst dann nicht, wenn der Körper (J) viel löslicher darin ist als in dem ersten Lösungsmittel (H_2O). Es bleibt eine gewisse Menge x im ersten (H_2O) zurück, während also p — x in das zweite Lösungsmittel (CS_2) übergehen.

Diese Teilung findet statt nach einem konstanten Verhältnis: es ist $\frac{x}{p - x} = k$ oder $x = k(p - x)$, und diese konstante Größe nennt man den Teilungskoeffizienten.

Vermehrt man die Volume der beiden Lösungsmittel auf V und V_1, so sind die absoluten Mengen der gelösten Teile verschieden von den obigen. Bezeichnet man die jetzt im ersten Lösungsmittel (H_2O) zurückbleibende Menge mit x_1, so sind in 1 ccm enthalten $\frac{x_1}{V}$, und in 1 ccm des zweiten (CS_2) sind $\frac{p - x_1}{V_1}$ enthalten, und es ist wieder

$$\frac{x_1}{V} = k\left(\frac{p - x_1}{V_1}\right). \quad (1)$$

Kennt man also den Teilungskoeffizienten k, ferner p, V und V_1, so ergibt sich aus Gleichung (1) die im ersten Lösungsmittel (H_2O) gelöst bleibende Menge des Körpers (J) zu:

$$x_1 = p\,\frac{V k}{V_1 + V k}. \quad (2)$$

Trennt man nun die beiden Lösungen und schüttelt die erste (wässerige) Lösung, die noch x_1 (Gleichung 2) enthält, von neuem

in vorgelegtes Jodkalium ist hier nicht möglich, weil der Überschuß des Oxydationsmittels, der salpetrigen Säure, mit übergehen und aus dem Jodkalium Jod frei machen würde.

Man bringt die Jodidlösung in einen kleinen Scheidetrichter, fügt etwa 150 ccm Wasser und 10 ccm farblosen Schwefelkohlenstoff hinzu und säuert mit einigen Tropfen Nitrose[1]) an. Nachdem man den mit dem Glasstopfen ver-

---

mit V_1 ccm des zweiten Lösungsmittels (CS_2), so bleiben im ersten gelöst x_2 g, während $(x_1 - x_2)$ g in das zweite Lösungsmittel (CS_2) übergehen, und es ist wieder:

$$\frac{x_2}{V} = k\left(\frac{x_1 - x_2}{V_1}\right), \text{ woraus } x_2 = x_1 \frac{Vk}{V_1 + Vk}.$$

Setzt man für x_1 seinen Wert aus (2) ein, so erhält man:

$$x_2 = p\left(\frac{Vk}{V_1 + Vk}\right)^2.$$

Nach der n. Ausschüttelung, immer mit V_1 ccm (CS_2), ist die im ersten Lösungsmittel (H_2O) zurückbleibende Menge:

$$x_n = p\left(\frac{Vk}{V_1 + Vk}\right)^n.$$

Der Teilungskoeffizient für Jod in bezug auf H_2O und CS_2 ist sehr klein, $k = \frac{1}{416}$, so daß nach 2 bis 3 maligem Ausschütteln die im Wasser zurückbleibende Menge Jod sehr klein ist, um so kleiner, als schon die Löslichkeit des Jods im Wasser sehr klein ist (1 : 5000). (In den Salzlösungen, mit denen man es immer zu tun hat, ist sie etwas größer.)

Dieses Gesetz über den Teilungskoeffizienten wurde von Berthelot und Jungfleisch (Comptes rendus 69, 338 [1869]) aufgestellt und in die allgemeine Form gefaßt: die von gleichen Volumen der beiden Flüssigkeiten gelösten Mengen stehen zueinander in einem konstanten Verhältnis. Diese Autoren fanden auch, daß der Teilungskoeffizient mit der Temperatur, und bei leichter löslichen Substanzen auch mit der Endkonzentration der Lösungsmittel variiert.

1) Diese aus den Schwefelsäurefabriken stammende, Nitrosylschwefelsäure ($SO_2 . OH . NO_2$) enthaltende Schwefelsäure zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von salpetriger Säure:

$$SO_2 . OH . NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2;$$

im konzentrierten Zustande ist sie sehr beständig. Man kann sie

schlossenen Scheidetrichter kräftig geschüttelt hat, läßt man den Schwefelkohlenstoff sich absetzen und fügt noch einige Tropfen Nitrose hinzu. Tritt keine Ausscheidung von Jod (Gelbfärbung) mehr ein, so läßt man den Schwefelkohlenstoff vorsichtig durch den Hahn in eine Stöpselflasche fließen, worin sich 200 ccm Wasser befinden. Um den unter dem Hahn noch haften gebliebenen gefärbten Schwefelkohlenstoff zu verdrängen, gießt man eine kleine Menge frischen CS_2 in den Scheidetrichter und läßt ihn vorsichtig in die Stöpselflasche fließen. Man wiederholt nun das Ausschütteln der Lösung im Scheidetrichter mit frischem Schwefelkohlenstoff so lange, bis dieser sich nicht mehr färbt, und sammelt allen Schwefelkohlenstoff in der Stöpselflasche.

Man schüttelt die Stöpselflasche tüchtig und gießt das Wasser durch ein kleines Filter ab, auf dem geringe Mengen Schwefelkohlenstoff, die mit dem Wasser übergehen, zurückgehalten werden. Dieses Waschen mit Wasser wird noch zweimal in derselben Weise wiederholt und der an dem Filter haftende Schwefelkohlenstoff schließlich von dem durchstochenen Filter zu der Hauptmenge abgespritzt. Dieses gründliche Waschen des Schwefelkohlenstoffs ist nötig, weil anhaftende Säure bei der jetzt folgenden Titration Thiosulfat zersetzen, namentlich aber salpetrige Säure aus dem bei der Titration sich bildenden Jodnatrium wieder Jod ausscheiden würde.

Zu der rotvioletten oder rosafarbigen Schwefelkohlenstoffjodlösung setzt man, zur Abstumpfung etwa noch vorhandener Säurespuren, einige Tropfen gesättigter Natriumhydrocarbonatlösung, läßt alsdann die Thiosulfatlösung in kleinen Mengen zufließen und schüttelt nach jedem Zusatz

---

auch selbst darstellen, indem man arsenige Säure in Stücken mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) erwärmt und das aus NO und NO_2 bestehende Gasgemisch in Schwefelsäure vom spez. Gew. wenigstens 1,7 einleitet: $As_2O_3 + 2\,HNO_3 = As_2O_5 + H_2O + NO + NO_2$,

$$2\,H_2SO_4 + NO + NO_2 = 2\,(SO_2 \,.\, OH \,.\, NO_2) + H_2O.$$

heftig durch. Die Endreaktion besteht in der vollständigen Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs. Da aber nach dem oben erwähnten Teilungsgesetz beim Schütteln mit Wasser kleine Mengen Jod aus dem Schwefelkohlenstoff in das Wasser übergehen können, so setzt man diesem zweckmäßig etwas Stärkelösung zu und ist alsdann sicher, daß kein Jod sich der Titration entzieht.

Die Abscheidung des Jods durch salpetrige Säure ist zuerst von Grange [1]) empfohlen worden. Zum Ausschütteln des Jods benutzte dieser Autor nach dem Vorgehen von Rabourdin Chloroform. R. Fresenius hat die Methode weiter ausgebildet, er benutzt aber Schwefelkohlenstoff, weil dieser das Jod vollständiger aufnimmt. Die Methode eignet sich besonders zur Bestimmung kleiner Mengen Jod, z. B. in Mineralwasser, auch neben Bromid und Chlorid, die durch die salpetrige Säure nicht zersetzt werden; in diesem Falle benutzt man eine hundertelnormale Thiosulfatlösung.

In der eingangs erwähnten Tatsache, daß beim Ausschütteln des abgeschiedenen Jods mit Schwefelkohlenstoff ein Teil Jod in der wässerigen Salzlösung und auch in den Waschwassern zurückbleibt, besteht eine Fehlerquelle; denn diese wässerigen Lösungen werden verworfen. Der hierdurch begangene Fehler läßt sich kompensieren, wenn man die Thiosulfatlösung nicht wie gewöhnlich auf Jod einstellt, sondern auf Jod, das in derselben Weise wie bei der Titration abgeschieden und in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Man bereitet eine Lösung, die 5 g reines, bei 180° getrocknetes Jodkalium im Liter enthält. Von dieser Lösung nimmt man so viel, daß beim Zersetzen mit derselben Menge salpetriger Säure und bei Anwendung der gleichen Menge Schwefelkohlenstoff, wie bei der Titration, die gleiche rote oder violette Färbung erzielt wird. Ausschütteln, Waschen usw. werden unter denselben Bedingungen wie bei der

1) Comptes rendus 33, 627 (1851).



Titration ausgeführt und das Thiosulfat auf die erhaltene Schwefelkohlenstoffjodlösung eingestellt.

Die vorhin beschriebene Methode gilt in ihrer ursprünglichen Form noch immer als bequeme und genaue Jodbestimmung; die vorgeschlagenen Abänderungen haben sie nicht verbessert [1]).

Bestimmung von freiem Brom.

Während Natriumthiosulfat durch Jod zu Natriumtetrathionat oxydiert wird, wird es durch Brom zu Natriumsulfat oxydiert:

$$Na_2S_2O_3 + 8\,Br + 5\,H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8\,HBr.$$

Brom wird indes nicht nach dieser Reaktion titriert, sondern man läßt es auf Jodkalium einwirken und titriert die dem Brom äquivalente Menge von ausgeschiedenem Jod:

$$Br + KJ = J + KBr.$$

Zum Abwägen benutzt man erbsengroße dünnwandige an ein Kapillarrohr angeblasene Glaskugeln, die man tariert. Man taucht die Spitze in das Brom und verdünnt die Luft in der Kugel durch Erwärmen, so daß beim Erkalten Brom in die Kugel aufsteigt, wonach die Spitze zugeschmolzen und das Gewicht der Probe bestimmt wird. Danach zerstößt man die Kugel unter Wasser in einem mit Glasstöpsel versehenen Meßkolben, wobei zu beachten ist, daß 100 Gew.-Teile Wasser bei gewöhnlicher Temperatur rund 3 Gew.-Teile Brom auflösen; um Verlust durch Verdunsten zu vermeiden, muß eine viel größere Wassermenge genommen werden. Nachdem man zur Marke aufgefüllt und gemischt hat, entnimmt man aliquote Teile der Lösung mit einer Pipette, die oben durch ein kurzes Stück

1) Ed. Donath, Zeitschr. f. analyt. Chemie 19, 22 (1880); E. H. Cook, Journ. Chem. Soc., London, 47, 471 (1885); O. Spindler, Chem. Zentralbl. 1898 II, 941; R. Engel, Compt. rend. 118, 1263 (1894).



Gummischlauch mit einer Natronkalk enthaltenden Glasröhre verbunden ist; auf dem Schlauchstück sitzt ein gewöhnlicher Quetschhahn.

Man läßt die Bromlösung in überschüssige Jodkaliumlösung einfließen, wobei man die Ausflußspitze der Pipette ganz nahe an die Oberfläche der Jodidlösung hält, damit eine Verdunstung von Brom möglichst vermieden wird. Das ausgeschiedene Jod wird mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat unter Anwendung von Stärke titriert.

1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat = 0,012692 g J = 0,007992 g Br.

Die Bestimmung von etwa vorhandenem freiem Chlor, welches bei der beschriebenen Operation als Brom mitbestimmt wird, s. weiter unten.

Bestimmung von freiem Chlor im Chlorwasser.

Chlorwasser verhält sich gegen Thiosulfat und gegen Jodkalium wie Bromwasser. Bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Chlorwasser enthält in 100 ccm rund 300 ccm Chlorgas, dem Gewichte nach also etwa 1 g Cl. Beim Abmessen und Überführen in überschüssiges Jodkalium gebraucht man dieselbe Vorsicht wie beim Bromwasser.

1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat = 0,012692 g J = 0,003546 g Cl.

Bestimmung von Jodid neben Bromid, Chlorid und freiem Jod.

F. W. Küster hat gezeigt, daß die oxydierende Wirkung des Kaliumpermanganats auf Jod-, Brom- und Chlorion in saurer Lösung abhängt von der Konzentration des Wasserstoffions in der Lösung; danach muß es möglich sein, in einem Gemisch von Jodid, Bromid und Chlorid durch Anwendung einer geringen Konzentration des Wasserstoffions zunächst nur das Jod in Freiheit zu setzen, nach dessen Entfernung durch passende Vermehrung der Konzentration des Wasser-

stoffions das Brom abzuscheiden und somit eine Trennung des Jods und Broms von Chlor zu erreichen[1]).

Die Abscheidung der Halogene erfolgt nach der allgemeinen Gleichung:

$$5\,KJ(KBr, KCl) + KMnO_4 + 4\,H_2SO_4 = 5\,J(Br, Cl) + \\ + MnSO_4 + 3\,K_2SO_4 + 4\,H_2O,$$

oder in Ionenschreibart:

$$5\,J'(Br', Cl') + MnO_4' + 8\,H^{\cdot} = 5J(Br, Cl) + Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O.$$

Methoden zur Trennung der Halogene nach diesem Prinzip wurden aufgestellt von P. Jannasch und K. Aschoff[2]), F. W. Küster[3]) und Crotogino[4]). Bei allen diesen Methoden werden die nach der vorstehenden Reaktion nacheinander frei gemachten Halogene Jod und Brom durch Destillation im Dampfstrome von dem Chlorid getrennt. Die Destillation machen W. C. Bray und G. M. J. Mackay für die Bestimmung des Jods[5]) überflüssig, indem sie das bei gewöhnlicher Temperatur frei gemachte Jod mit Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln und direkt titrieren (vgl. S. 472). Diese Methode war schon von V. Sammet[6]) als bequem zur Bestimmung von Gesamtjod in Gemischen empfohlen worden. Küster hatte die erforderliche geringe Konzentration des Wasserstoffions durch Anwendung der sehr schwach dissoziierten Essigsäure erreicht. Essigsäure eignet sich nun, wie Bray und Mackay fanden, für das Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur nicht, sondern man muß verdünnte Schwefelsäure anwenden, damit sich kein Mangandioxyd abscheidet, dessen Gegenwart die Trennung des Tetrachlorkohlenstoffs erschweren würde. In diesem

---

1) Theoretisches hierüber s. F. Crotogino, Zeitschr. f. anorg. Chemie 24, 225 (1900).
2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1, 144, 248 (1892).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 377 (1899).
4) a. a. O.
5) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1193 (1910).
6) Zeitschr. f. physik. Chemie 53, 685 (1905).

Falle wird jedoch die Abscheidung des Broms nicht verhindert, weil die Konzentration des Wasserstoffions in der stark dissoziierten Schwefelsäure zu groß ist. Nun hängt die Abscheidung des Broms aber nicht allein von der Konzentration des Wasserstoffions ab, sondern auch von der Konzentration des Permanganats. Verfährt man daher in der Weise, daß man die Lösung der Halogenverbindungen mit einer mäßigen Menge Schwefelsäure versetzt und alsdann die Permanganatlösung mit der Vorsicht hinzufügt, daß man den Zusatz einstellt, sobald alles Jod abgeschieden ist, so wird kein Brom frei.

Unter Anwendung dieses Prinzips verfährt man zur Bestimmung des Jodids neben Bromid und Chlorid, wie folgt.

In einen mit Glasstopfen versehenen Scheidetrichter von etwa 250 ccm Inhalt, mit kurzem, schräg abgeschnittenem Abflußrohr, bringt man 25 bis 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Eine zweckmäßige Konzentration der zu untersuchenden Lösung ist etwa 15 g Jodkalium im Liter; von dieser Lösung die außer Jodid noch Bromid und Chlorid enthalten kann, bringt man 25 ccm in den Scheidetrichter, fügt etwa 15 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,2) und 15 ccm Wasser hinzu, falls nur Chlorid zugegen ist. Ist auch Bromid zugegen, so nimmt man nur 5 ccm Schwefelsäure und 75 bis 100 ccm Wasser.

Zu dieser Mischung läßt man aus einer Bürette eine $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$-normale Permanganatlösung, deren Titer nicht genau bekannt zu sein braucht, fließen, wobei man die Mischung in drehende Bewegung versetzt, bis die wässerige Flüssigkeitsschicht durch das ausgeschiedene Jod sehr dunkel gefärbt erscheint. Alsdann schüttelt man den verschlossenen Apparat heftig und überläßt ihn wenigstens eine halbe Minute lang der Ruhe, wonach man den durch das gelöste Jod rotviolett gefärbten Tetrachlorkohlenstoff vorsichtig in eine mit Glasstöpsel verschließbare Flasche abläßt, in der sich ca. 25 ccm 10prozentige, mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerte Jodkaliumlösung befinden. Die Lösung im Scheidetrichter wird mit neuen Mengen

Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt, bis die wässerige Lösung farblos erscheint.

Von da ab fügt man wieder tropfenweise Permanganatlösung hinzu und schüttelt nach jedem Zusatz, wobei die Entfärbung des Permanganats und die Abscheidung von Jod beim Einfallen des Tropfens leicht beobachtet werden kann. Wenn die wässerige Lösung farblos erscheint, schüttelt man so oft mit kleinen Mengen Tetrachlorkohlenstoff, bis auch dieser farblos bleibt. Alsdann fügt man einen Tropfen Permanganat hinzu und beobachtet die Färbungen der wässerigen Lösung und des Tetrachlorkohlenstoffs. Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn die wässerige Lösung die Rosafärbung des Permanganats zeigt und der Tetrachlorkohlenstoff ungefärbt bleibt. Bei Anwesenheit von Bromid würde durch einen Tropfen Permanganat im Überschuß Brom ausgeschieden werden und der Tetrachlorkohlenstoff gelb gefärbt erscheinen.

Die vereinigten Jodlösungen werden unter Schütteln mit $^1/_{10}$ n- oder $^1/_5$ n-Thiosulfat titriert (s. S. 472).

Es empfiehlt sich, eine vorläufige Titration zu machen, um annähernd die erforderliche Menge von Permanganat kennen zu lernen; bei der Hauptoperation kann man dann das Permanganat sicherer ohne Überschuß hinzufügen. Aber auch bei dieser Operation muß kräftig geschüttelt werden, um das Jod schnell in den Tetrachlorkohlenstoff überzuführen und so zu verhindern, daß es zum Teil zu Jodsäure oxydiert wird. Dies ist nicht zu befürchten, solange noch genügend Jodid vorhanden ist, weil etwa gebildetes Jodat durch das Jodid in der sauren Lösung sofort wieder unter Abscheidung von Jod zersetzt würde. Sollte aber dennoch Permanganat im Überschuß zugefügt worden sein, so fügt man einige Tropfen schweflige Säure hinzu, wodurch das Jodat wieder zu Jodid reduziert wird, und setzt nach 2 bis 3 Minuten Permanganat mit der nötigen Vorsicht wieder hinzu. Durch den Zusatz der schwefligen Säure würde auch ein Fehler wieder gut gemacht werden, den die Ausscheidung von Brom durch überschüssiges Per-

manganat verursacht hätte. Dieses Brom würde ebenfalls nichts schaden, solange noch genügend Jodid vorhanden ist, weil es aus diesem wieder Jod frei machen würde; auf alle Fälle würde die schweflige Säure das Brom zu Bromwasserstoff reduzieren.

Da, wie oben gezeigt, das Ende der Oxydation des Jodids durch Permanganat scharf zu erkennen ist, indem die wässerige Lösung durch den letzten Tropfen Permanganat rosa gefärbt, der Tetrachlorkohlenstoff aber gleichzeitig farblos erscheint, so lag es nahe zu versuchen, die Jodbestimmung auf die Titration mit einer Permanganatlösung von bekanntem Gehalt zu gründen, die Titration des freien Jods im Tetrachlorkohlenstoff also überflüssig zu machen. Bray und Mackay haben indes gefunden, daß genaue Resultate hierbei nicht erhalten werden, weil die Reduktion des Permanganats zu Manganosalz nur in Gegenwart eines Überschusses von Jodkalium erfolgt; mit anderen Worten, bei der Titration mit Permanganat unter den Versuchsbedingungen wird etwas mehr von dieser Lösung verbraucht, als dem Jodgehalt entspricht. Dieser Fehler beträgt 0,4 bis 0,5% des vorhandenen Jods.

Zur Bestimmung von Jodid, welches in wässeriger Lösung freies Jod gelöst enthält, verfährt man wie beschrieben, und erhält die Summe des freien und gebundenen Jods; durch direkte Titration eines anderen Teils der ursprünglichen Lösung mit Thiosulfat erhält man die Menge des freien Jods und aus der Differenz zwischen den beiden Bestimmungen das Jodid.

Es mag noch erwähnt werden, daß die genannten Autoren ihre Methode zur Titerstellung von Thiosulfat empfehlen und dabei als Ursubstanz reines, umkrystallisiertes und 16 Stunden lang bei 150° getrocknetes Jodkalium anwenden.

Bestimmung von Jod, Brom und Chlor in Gemengen ihrer Haloidsalze.

Die zu diesem Zweck vorgeschlagenen Methoden sind so zahlreich, daß hier nur einige der bewährtesten angegeben

werden können[1]). Die meisten Methoden bestehen darin, die angesäuerte Lösung der drei Haloidsalze mit einem Oxydationsmittel zu behandeln, welches nur das leicht oxydierbare Jodion in den elektrisch neutralen Zustand überführt, auf Brom- und Chlorion dagegen nicht einwirkt. Von der Natur des Oxydationsmittels hängt es ab, ob das abgeschiedene Jod durch ein Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff, ausgeschüttelt werden muß, oder ob man das Jod in vorgelegte Jodkaliumlösung überdestillieren und hierin also direkt mit Thiosulfat titrieren kann; in diesem Falle darf natürlich kein Oxydationsmittel angewandt werden, welches mit überdestilliert und aus dem Jodkalium in der Vorlage Jod frei macht. Wird dennoch ein solches Oxydationsmittel benutzt, so muß das Jod in einer anderen Vorlageflüssigkeit aufgefangen und dann auf Umwegen darin bestimmt werden.

Was im vorstehenden von der Abscheidung des Jods in Gegenwart von Bromid und Chlorid gesagt wurde, gilt im allgemeinen auch für die Abscheidung des Broms in Gegenwart von Chlorid; das anzuwendende Oxydationsmittel muß stark genug sein, um das Bromion zu oxydieren, darf aber das Chlorion nicht angreifen.

Die gewöhnlich angewandten Mittel zur Oxydation des Jodions allein sind Ferrichlorid, salpetrige Säure, Kaliumarsenat, Ammoniumpersulfat (bei gewöhnlicher Temperatur), alle in saurer Lösung anwendbar. Von diesen hat das Arsenat den Vorzug, das Überdestillieren des Jods in vorgelegte Jodkaliumlösung zu ermöglichen.

Zur Abscheidung von Brom in Gegenwart von Chlorid werden benutzt: Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung, Chromsäure, Ammoniumpersulfat (in der Wärme). Die Anwendung von Chromsäure gestattet, das Brom in vorgelegte Jodkaliumlösung überzudestillieren; durch Titration des

1) Eine größere Zusammenstellung, namentlich auch derjenigen, die auf Gewichtsbestimmung beruhen, findet sich in A. Classen, Ausgew. Methoden II, 401 ff.



ausgeschiedenen Jods ergibt sich die äquivalente Menge von Brom.

Unter Benutzung der von F. A. Gooch und P. E. Browning[1]) angegebenen Abscheidung des Jods mit Arsenat und der von M. Dechan[2]) empfohlenen Trennung des Broms von Chlor mittels Chromsäure haben C. Friedheim und R. J. Meyer[3]) folgende, in der Praxis bewährte Methode zur Trennung der drei Halogene voneinander ausgearbeitet.

Der Apparat besteht aus einer Retorte *a* von etwa 300 ccm Inhalt mit dem eingeschliffenen, bis nahe zum Boden führenden Hahntrichter *b*. Das zweimal stumpfwinkelig gebogene Ableitungsrohr *c* wird bis auf den Boden einer mit Jodkaliumlösung (1 : 10) beschickten Peligotröhre *d* eingeführt; zur Sicherung gegen Verspritzen oder Verdunsten kann auf den senkrechten Schenkel ein kleines Rohr aufgesetzt werden, welches mit Jodkaliumlösung befeuchtete Perlen enthält. Die Vorlage steht behufs Kühlung durch fließendes Wasser in einer Schale (Fig. 36).

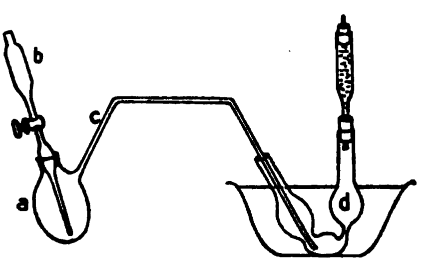


Fig. 36.

Man bringt die Lösung der Haloidsalze in die Retorte, fügt etwa 2 g reines Monokaliumarsenat (KH_2AsO_4) hinzu und verdünnt mit Wasser auf ca. 100 ccm. Alsdann gießt man durch den Trichter 20 ccm Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O), wobei sich die Mischung durch das ausgeschiedene Jod gelb färbt, und erhitzt langsam auf dem Drahtnetz über einer kleinen Flamme zum Sieden. Durch Einleiten von Wasserdampf durch den Hahntrichter wird

1) Amer. Journ. of Science and Arts (3) 39, 188 (1890).
2) Journ. Chem. Soc. (London) 49, 682 (1886).
3) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1, 407 (1892).

das Jod schneller in die Vorlage übergetrieben. Nach Entfärbung des Retorteninhalts setzt man das Kochen (ohne Dampfeinleiten) noch einige Zeit fort, konzentriert jedoch niemals unter 50 ccm, damit nicht auch Bromid zersetzt wird, was in stärker konzentrierter Lösung stattfinden kann. Die Lösung muß alsdann farblos erscheinen. Man zieht bei untergehaltener Flamme das Ableitungsrohr aus der Vorlage heraus, spült es in ein Becherglas hinein ab, fügt den Inhalt der Vorlage hinzu und titriert mit $^1/_{20}$ n-Thiosulfatlösung. Die ganze Operation dauert etwa eine halbe Stunde.

Nach S. 454 entspricht 1 ccm n-Thiosulfat 0,12692 g J, also 0,14992 g NaJ oder 0,16602 g KJ. Demnach entspricht 1 ccm $^1/_{20}$ n-Thiosulfat 0,006346 g J, 0,007496 g NaJ, 0,008301 g KJ.

Nachdem sich der Retorteninhalt abgekühlt hat, führt man das Ableitungsrohr wieder in die mit frischer Jodkaliumlösung beschickte Vorlage ein, gießt durch den Trichter eine Lösung von 10 g Kaliumdichromat in 50 ccm Wasser in die Retorte und verdünnt auf 180 bis 200 ccm. Beim Anwärmen geht die Hauptmenge des Broms sofort über; die Austreibung der Bromdämpfe ist aber erst vollständig, nachdem man noch eine Viertelstunde lang einen mäßigen Dampfstrom, ohne direktes Erhitzen der Retorte, eingeleitet hat. Die viel früher eintretende Farblosigkeit der Dämpfe bietet keine Gewähr. Das in der Vorlage durch das Brom ausgeschiedene Jod wird, wie vorhin angegeben, titriert.

1 ccm $^1/_{20}$ n-Thiosulfat = 0,006346 g J = 0,003996 g Br = 0,005146 g NaBr = 0,005951 g KBr.

Das Chlor kann in dem Destillationsrückstande wegen der großen Menge fremder Salze nicht maßanalytisch bestimmt werden. Man verdünnt daher den abgekühlten Retorteninhalt in einem Becherglase stark mit Wasser, fällt das Chlor nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat aus, wobei schwach erwärmt werden muß,

um die Ausscheidung von Silberdichromat zu verhindern, und bestimmt das Chlorsilber gewichtsanalytisch.

Bemerkungen zur Friedheim-Meyerschen Methode. — Die Ausscheidungen des Jods und des Broms erfolgen nach den Reaktionen:

$$2\,KH_2AsO_4 + 4\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 4\,J + As_2O_3 + 3\,K_2SO_4 + 5\,H_2O,$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,KBr + 7\,H_2SO_4 = 6\,Br + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,K_2SO_4 + 7\,H_2O.$$

Bei der ersten Reaktion bleibt das Bromid unzersetzt, wenn, wie S. 484 empfohlen, eine gewisse Konzentration der Bromidlösung nicht überschritten wird. Beträgt aber die Jodkaliummenge 0,5 g, so würde ein Eindampfen bis auf 50 ccm nicht genügen, um die letzten Spuren Jod auszutreiben. Nach den Versuchen der genannten Autoren darf die Menge Jodkalium 0,3 g nicht überschreiten. Trotz dieser Beschränkung entspricht die Methode den Bedürfnissen der Praxis, weil es meistens darauf ankommt, geringe Mengen von Jodid in Solen- und Mineralwässern neben größeren Mengen von Bromid und besonders von Chlorid zu bestimmen.

Ebenso wertvoll ist die Methode für die Bestimmung geringer Bromidmengen neben Chlorid in den Salzlösungen, die der technischen Bromgewinnung als Ausgangsmaterial dienen (Endlaugen). Man verdünnt 50 ccm der dickflüssigen Lauge auf das doppelte Volum und destilliert 10 ccm dieser Lösung mit Dichromat und Schwefelsäure.

Umgekehrt eignet sich die Methode auch zur Trennung großer Mengen Brom von geringen Mengen Chlorid, z. B. bei der Bestimmung des Chlors in Rohbrom. Man bringt die mit 0,5 bis 1 g Brom gefüllte Glaskugel (S. 476) in 100 ccm reine chlorfreie Natronlauge, die sich in einer starkwandigen, mit Glasstöpsel verschließbaren Flasche befindet und zertrümmert die Kugel durch Schütteln. Nach vollständiger Auflösung des Broms enthält die Lauge Natriumbromid und -bromat:

$$6\,Br + 6\,NaOH = 5\,NaBr + NaBrO_3 + 3\,H_2O,$$

und daneben auch Natriumhypobromit. Man fügt 50 ccm salzsäurefreies Wasserstoffsuperoxyd hinzu, wodurch Bromat und Hypobromit unter Sauerstoffentwicklung zu Bromid reduziert werden. Wenn die Gasentwicklung vorüber ist, wird die Lauge in einem Literkolben auf etwa 250 ccm eingedampft, darauf mit 10 g Kaliumdichromat und 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1) versetzt und zum Sieden erhitzt. Unter Durchleiten eines Dampfstromes konzentriert man innerhalb einer halben Stunde auf etwa 150 ccm und fällt das Chlor mit Silbernitrat.

Nach H. E. Boeke[1]) kann die Friedheim-Meyersche Methode zur Bestimmung der geringen Brommengen im Carnallit (KCl, $MgCl_2 + 6\,H_2O$) angewendet werden, wobei es zweckmäßig ist, das Brom vorher durch eine Destillation zu konzentrieren und so von der Hauptmenge Chlorid zu trennen. Man löst 10 g Carnallit (von sehr bromarmen Proben mehr) und 10 g Kaliumdichromat in Wasser, bringt die Lösung in die Retorte (S. 483) und fügt durch den Hahntrichter 20 ccm Schwefelsäure (S. 483) hinzu; darauf wird mit Wasser bis auf etwa 200 ccm verdünnt. Die Vorlage enthält eine Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in Wasser, womit auch die Perlen befeuchtet werden. Boeke verbindet die Vorlage und das Ableitungsrohr der Retorte mit einem Kautschukstopfen, um Verlust durch Verdunstung zu verhindern; dieser Stopfen wird während der Destillation ein- oder zweimal gelüftet. Man destilliert etwa 20 Minuten lang, bis der Inhalt der Retorte auf etwa 150 ccm eingeengt ist, verkleinert dann die Flamme und leitet noch während 20 Minuten Kohlendioxyd durch den Apparat, wodurch alles Brom in die Vorlage übergeführt wird. Auch geht sehr wenig Chlor und etwas Salzsäure mit über. Während der Destillation läßt man das Kühlwasser nicht strömen, damit die Lauge in der Vorlage sich erwärmt und das mitgebildete Kaliumhypobromit sich in Bromat umwandelt.

1) Zeitschr. f. Krystallographie 45, 350, 368 (1908).



Das gesamte Brom ist als Bromid und Bromat in der Kalilauge enthalten (S. 486). Man bringt die Lauge in einen Erlenmeyerkolben, fügt 2 g Zinkstaub hinzu, hängt einen Trichter in den Kolben und kocht ca. 10 Minuten lang, wodurch das Bromat zu Bromid reduziert wird. Danach wird die Lösung in die Retorte hinein filtriert, mit 10 g $K_2Cr_2O_7$ und 20 ccm Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf etwa 200 ccm verdünnt.

Die Vorlage wird jetzt mit einer Lösung von 1 bis 2 g Jodkalium beschickt und mit strömendem Wasser gekühlt, während man den Retorteninhalt 20 Minuten lang im Sieden erhält, wobei das Volum auf etwa 150 ccm zurückgeht. Zuletzt wird noch 20 Minuten lang unter Einleiten von Wasserdampf mit verkleinerter Flamme gekocht. Das in der Vorlage ausgeschiedene Jod wird mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfat titriert.

Bestimmung von Jod und Brom in Mineralwässern.

Je nach der Menge der Haloidsalze müssen 5 bis 70 Liter Wasser konzentriert werden; dies ist schon für den qualitativen Nachweis der beiden Halogene erforderlich. So erhielt z. B. v. Weszelszky durch Schütteln eines halben Liter Wassers, das etwa 0,0002 g J und 0,003 g Br enthielt, mit Chlorwasser und Chloroform keine Jodreaktion, sondern nur eine sehr schwache gelbe Färbung; das Jod konnte nur nach dem Einkochen einer größeren Wassermenge nachgewiesen werden. Die Konzentration führt man nach F. P. Treadwell[1]) zweckmäßig in folgender Weise aus.

Man verdampft gemessene Mengen des Wassers in einer großen Porzellanschale (oder auch in einem Kessel aus verzinntem Kupfer oder aus Nickel), indem man durch Zusatz von reinem Natriumcarbonat dafür sorgt, daß das Wasser fortwährend alkalisch bleibt. Dieser Zusatz ist bei alkalischen Wässern, d. h. bei solchen, die nach dem Kochen durch Phenolphthalein rot gefärbt werden, nicht

1) Kurzes Lehrb. d. analyt. Chemie II, 5. Aufl., 542 (1911).

nötig. Wenn etwa $^3/_4$ des ursprünglichen Volums verdampft sind, filtriert man und wäscht die ausgeschiedenen Carbonate von Calcium und Magnesium, sowie die Hydroxyde von Eisen, Mangan usw. mit Wasser gründlich aus. Das Filtrat, welches alle Halogensalze enthält, konzentriert man weiter bis zur beginnenden Salzausscheidung und gießt die heiße Lösung in das dreifache Volum absoluten Alkohols, wodurch der größte Teil des Chlornatriums und andere Salze gefällt werden. Nach 12stündigem Stehen filtriert man die alkoholische Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand 5 bis 6 mal mit 95 prozentigem Alkohol.

Die alkoholische Lösung, die alles Jod und Brom und noch viel Chlor in Form von Halogensalzen enthält, versetzt man mit 5 Tropfen konzentrierter Kalilauge und destilliert den Alkohol fast vollständig ab; Stoßen der Flüssigkeit vermeidet man, indem man durch eine bis auf den Boden des Destillierkolbens reichende Kapillarröhre Luft einleitet. Die zurückbleibende wässerige Lösung konzentriert man weiter bis zur beginnenden Salzausscheidung und wiederholt die Fällung mit absolutem Alkohol, und die Destillation, jedesmal unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge, 3 bis 6 mal, je nach dem Salzgehalte des Wassers.

Der schließlich erhaltene Rückstand wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft und zur Zerstörung der organischen Substanzen bei aufgelegtem Uhrglase schwach geglüht; man löst in Wasser und filtriert die Kohle ab.

Die Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor führt J. v. Weszelszky[1]) nach einem von L. W. Winkler angegebenen Prinzip aus, das darin besteht, Jod in saurer Lösung durch Chlorwasser zu Jodsäure zu oxydieren, wobei Brom nicht oxydiert, sondern nur ausgeschieden wird und abdestilliert werden kann:

$$2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + 2\,J, \qquad (1)$$

$$2\,J + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O = 2\,HJO_3 + 10\,HCl. \qquad (2)$$

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 39, 81 (1900).

Zu der vom überschüssigen Chlor befreiten sauren Lösung fügt man Jodkalium im Überschuß, wodurch Jod frei wird, aus dessen Menge sich die Menge der Jodsäure und somit die zu bestimmende Jodmenge berechnen läßt:

$$2\,HJO_3 + 10\,HJ = 12\,J + 6\,H_2O. \qquad (3)$$

Führt man die Oxydation des Jods durch Chlor in einem Destillierapparat aus und treibt das überschüssige Chlor zugleich mit dem frei gemachten Brom in vorgelegte Kalilauge, so erfolgt in Gegenwart des Alkalis Oxydation des Broms durch das überschüssige Chlor zu Bromsäure, so daß die Lauge das gesamte Brom in Form von Kaliumbromat enthält:

$$2\,Br + 12\,KOH + 5\,Cl_2 = 2\,KBrO_3 + 10\,KCl + 6\,H_2O. \qquad (4)$$

Daneben bildet sich aus dem Rest des Chlors etwas Chlorat:

$$3\,Cl_2 + 6\,KOH = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

Nach Zusatz von überschüssigem Jodkalium wird beim Ansäuern der Lösung eine dem Bromat und somit dem Brom entsprechende Menge Jod frei, aus der die Brommenge sich berechnen läßt:

$$HBrO_3 + 6\,HJ = 6\,J + HBr + H_2O. \qquad (5)$$

Die schwache Lösung der Chlorsäure, die beim Ansäuern aus dem Chlorat entsteht, zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Jodwasserstoff.

Ausführung. Der Autor hat den Bunsen-Freseniusschen Apparat etwas abgeändert: der Destillierkolben ist größer (200 bis 250 ccm), Kautschukverbindungen sind vermieden, und durch den eingeschliffenen Aufsatz des Kolbens geht ein eingeschmolzenes Hahnrohr bis nahe zum Boden. Die Retorte enthält eine Lösung von 0,5 bis 1 g Kaliumhydroxyd, die mit so viel Wasser verdünnt ist, daß das Gefäß der Retorte bei der in der Fig. 37 gezeichneten Stellung eben gefüllt ist. Man bringt die Lösung der Halogensalze in den Kolben, säuert mit Salzsäure an und fügt ge-

nügend Chlorwasser (s. unten) hinzu, um alles Jod (im Kolben) und Brom (in der Vorlage) zu oxydieren. Dann erhitzt man den Inhalt des Kolbens zum Kochen, leitet, wenn der größte Teil des Chlors und Broms übergegangen ist, Kohlendioxyd ein und fährt damit fort, bis auch ein wenig Wasser abdestilliert ist und die Lauge in der Vorlage sich vollständig in Carbonat umgewandelt hat, was man am Durchgehen der Gasblasen erkennt. Schließlich zieht man das Ableitungsrohr aus der Retorte heraus und taucht seine Mündung in ein wenig Wasser in einem Becherglase; unterbricht man nun den Kohlendioxydstrom, so steigt das Wasser infolge der Abkühlung des Kolbens in dem Rohre auf und kann durch neue Gaszufuhr wieder ausgetrieben werden, wodurch das Rohr von innen gespült wird. Man spritzt es auch von außen ab und vereinigt die Waschwasser mit dem Inhalt der Retorte.

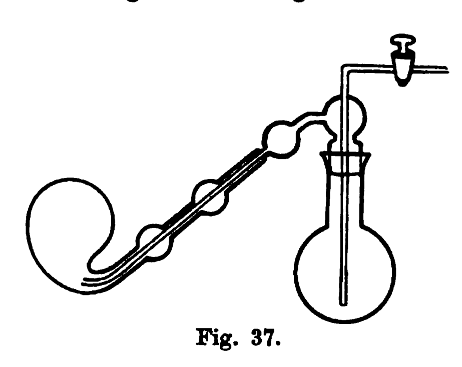


Fig. 37.

Diese Lösung wird eingedampft und zwar bis zur Trockne, weil man dann erst sicher ist, daß etwa noch vorhandenes Kaliumhypochlorit, welches bei der Einwirkung des Chlors auf die Kalilauge zuerst entsteht, vollständig in Chlorat umgewandelt ist. Noch vorhandenes Hypochlorit würde beim Ansäuern aus dem hinzugefügten Jodkalium Jod frei machen; Chlorat ist, wie oben schon erwähnt, unschädlich. Man löst den Rückstand in 100 bis 150 ccm Wasser, fügt Jodkalium im Überschuß hinzu, säuert mit Salzsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat. Nach Gleichung (5) entsprechen 6 J... 1 $HBrO_3$, und nach Gleichung (4) entspricht 1 $KBrO_3$ oder 1 $HBrO_3$... 1 Br; dem Gewicht nach entsprechen also 126,92 g J... $\frac{79,92}{6}$ g

Br; somit wird durch 1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat, der 0,012692 g J entspricht, $\frac{0,007992}{6} = 0,001332$ g Brom angezeigt.

Die im Kolben zurückgebliebene saure Lösung enthält das Jod in Form von Jodsäure. Man fügt nach dem Erkalten Jodkalium hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat. Nach Gleichung (3) entsprechen 12 J... 2 HJO_3, nach Gleichung (2) entsprechen 2 HJO_3... 2 J, so daß also auch hier wieder 6 J, die bei der Titration gefunden werden, 1 J in der angewandten Menge Substanz entsprechen. 1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat zeigt daher $\frac{0,012692}{6}$ $= 0,002115$ g Jod an.

Enthält die zu untersuchende Lösung kein Jod, so fügt man ungefähr 1 g Kaliumcarbonat und die nötige Menge Chlorwasser hinzu (s. unten), kocht vorsichtig bis zum Eintrocknen und verfährt zur Bestimmung des Broms wie vorhin angegeben.

Ist kein Brom vorhanden, oder wird nur die Bestimmung des Jods beabsichtigt, so gebraucht man ebenfalls den Destillierapparat nicht, sondern kocht die saure Lösung auf Zusatz eines Überschusses an Chlorwasser auf, wobei die Jodsäure in Lösung bleibt, der Überschuß an Chlor (sowie das Brom) aber verjagt wird, und bestimmt nach dem Abkühlen das Jod wie vorhin beschrieben.

Über die zu den Oxydationen von Jod und Brom nötige Menge Chlorwasser gibt folgende Rechnung Anhaltspunkte. Nach dem Schema:

$$\underset{126,92\,J\ \ 79,92\,Br}{HJ(HBr)} + \underset{6\,.\,35,46\,Cl}{3\,Cl_2} + 3\,H_2O = HJO_3(HBrO_3) + 6\,HCl$$

oxydieren (in runden Zahlen) 213 g Cl 127 g J oder 80 g Br. Nimmt man gesättigtes Chlorwasser, von dem 1 ccm 0,007 g Cl enthält, so würde 1 ccm rund 0,0041 g J oder 0,0026 g Br oxydieren; da aber die zu untersuchende Lösung noch andere chlorverbrauchende Substanzen enthalten, ferner

der Gehalt des Chlorwassers geringer, als vorhin angenommen, sein kann, so ist es angezeigt, zwei- oder dreimal so viel Chlorwasser anzuwenden, als der Jod- und Brommenge entspricht. Bei der Operation zur Bestimmung des Broms wird, wie S. 489 gezeigt, ein Teil des Chlorüberschusses in Kaliumchlorat umgewandelt. Wie oben schon bemerkt, ist unter den Versuchsbedingungen die hieraus beim Ansäuern frei gemachte Chlorsäure so verdünnt, daß sie kein Jod ausscheidet. Die Methode ist im hiesigen Laboratorium nicht geprüft worden; der Autor belegt aber gerade diesen Punkt mit vielen Zahlen, aus denen hervorgeht, daß bei der Oxydation von 0,02 g KBr mit 25 oder 50 und sogar 100 ccm Chlorwasser, also der 5 bis 20fachen Menge des theoretisch erforderlichen Chlors, gute Resultate erhalten werden.

Andere Methoden zur Bestimmung von Jod, Brom und Chlor in Gemischen, wobei Jodsäure als Oxydationsmittel angewandt wird, haben St. Bugarszky[1]), E. Riegler[2]), H. Ditz und B. M. Margosches[3]) angegeben.

Bestimmung der Jodsäure und der Jodate.

Man versetzt die Lösung der Jodsäure mit überschüssiger Jodkaliumlösung und titriert das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat. Nach der Gleichung:

$$\underset{6\,.\,175{,}93}{6\,HJO_3} + 5\,KJ = 5\,KJO_3 + 3\,H_2O + \underset{6\,.\,126{,}92}{6\,J}$$

entsprechen 126,92 g J .. 175,93 g HJO_3; es entspricht also 1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat (= 0,012692 g J) 0,017593 g HJO_3.

Die normalen Jodate sind meistens unlöslich oder schwer löslich in Wasser; am löslichsten sind die Alkalijodate. Zersetzt man ein Jodat in Gegenwart von überschüssigem Jodkalium durch Säure, so daß man also freie Jodsäure

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 10, 387 (1895).
2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 35, 305 (1896).
3) Chem.-Ztg. 28, 1191 (1904).

und freie Jodwasserstoffsäure in der Lösung als vorhanden annehmen kann, so wirken diese unter Abscheidung von Jod aufeinander nach der Gleichung:

$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + 6\,J.$$

Zur Bestimmung versetzt man die Jodatlösung (oder das unlösliche Jodat in Gegenwart von Wasser) mit überschüssiger Jodkaliumlösung und verdünnter Salzsäure, z. B.:

$$\underset{214{,}02}{KJO_3} + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2O + 6\,J,$$

und titriert das im Überschuß des Jodkaliums gelöst bleibende Jod mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat. In diesem Falle entspricht 1 ccm Thiosulfat $\frac{0{,}017593}{6}$ g HJO_3 oder $\frac{0{,}021402}{6}$ g KJO_3.

Bestimmung der Bromate.

Bringt man ein Bromat mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure zusammen, so wirken die frei gemachte Bromsäure und Bromwasserstoffsäure aufeinander ein:

$$HBrO_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + Br + 5\,J;$$

das Brom zersetzt aber weiter 1 Molekül Jodwasserstoff:

$$Br + HJ = HBr + J,$$

so daß auch hier, wie bei der Oxydation des Jodwasserstoffs durch Jodsäure, 6 Atome Jod frei werden. Das Gesamtschema lautet:

$$\underset{167{,}02}{KBrO_3} + 6\,KJ + 6\,HCl = KCl + KBr + 3\,H_2O + \underset{6\,.\,126{,}92}{6\,J}.$$

Man verfährt genau so wie bei der Bestimmung der Jodate, indem man die Bromatlösung, mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure versetzt, einige Zeit in verschlossener Flasche stehen läßt und das ausgeschiedene Jod titriert. (s. vorhin) 1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat entspricht $\frac{0{,}016702}{6}$ g $KBrO_3$.

Auf die Anwendung der Bromsäure zu jodometrischen Bestimmungen, wie sie von W. Feit und K. Kubierschky und von A. Schwicker[1]) vorgeschlagen wurden, sei hier nur hingewiesen.

Bestimmung der Chlorate.

Die Methode von Bunsen besteht darin, das Chlorat mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure zu erhitzen, wodurch Chlor frei wird:

$$KClO_3 + 6\,HCl = KCl + 3\,H_2O + 3\,Cl_2,$$

und das Chlor in vorgelegte Jodkaliumlösung überzudestillieren, wobei eine dem Chlor äquivalente Menge Jod frei wird. die man mit Thiosulfat titriert. Es besteht also das Verhältnis: $\frac{6\,J}{6\,.\,126{,}92} : 6\,Cl : \frac{KClO_3}{122{,}56}$. 1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat, der nach S. 454 0,012692 g J entspricht, zeigt daher $\frac{0{,}012256}{6}$ $= 0{,}002043$ g $KClO_3$ an.

Als Apparat leistet der einfache, von Bunsen-Fresenius angegebene (Fig. 38) gute Dienste; man kann auch eine der abgeänderten Formen, z. B. die S. 490 abgebildete, benutzen. Man füllt rauchende Salzsäure in das Zersetzungskölbchen, fügt das gewogene Chlorat hinzu, schließt sofort und treibt das Jod in die Jodkaliumlösung (1 : 10), mit welcher die Retorte zu einem Drittel gefüllt ist. Die Jodlösung wird in ein Becherglas entleert und wie gewöhnlich titriert.

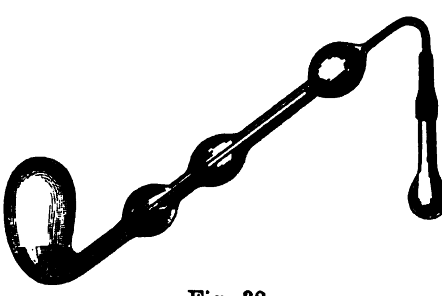


Fig. 38.

1) Chem.-Ztg. 15, 351 u. 845 (1891).

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Chlorsäure bildet sich nach R. Weinland[1]) etwas Überchlorsäure, die durch Erhitzen mit Salzsäure nicht zersetzt wird, so daß man also zu wenig Chlorsäure finden würde. Versuche, die Umsetzung zwischen Chlorat und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Jodkalium durchzuführen, haben nach H. Ditz und H. Knöpfelmacher[2]) keine guten Resultate ergeben, weil schon Jodkalium durch die Salzsäure allein unter Jodausscheidung zersetzt wird. Dagegen sind die genannten Autoren auf folgendem Umwege zum Ziel gelangt. Man bringt das Chlorat mit Bromkalium und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, wobei Brom ausgeschieden wird, und fügt alsdann Jodkalium hinzu, aus welchem das Brom die äquivalente Menge Jod frei macht. Der aus dem Bromkalium durch die Salzsäure gebildete Bromwasserstoff macht aus dem Jodkalium kein Jod frei. Die Methode erfordert indes einen besonderen Apparat, Fig. 39.



Fig. 39.

Die etwa $1^1/_2$ Liter fassende Flasche trägt einen eingeschliffenen Aufsatz, durch dessen Mitte ein Hahntrichter eingeschmolzen und an welchen seitlich ein Waschgefäß angeschmolzen ist. Der Trichter faßt etwa 300 ccm, das Waschgefäß 20 ccm; dieses wird mit etwa 15 ccm 5 prozentiger Jodkaliumlösung beschickt.

Man bringt 25 ccm Chloratlösung, enthaltend etwa 0,1 g $KClO_3$ und 10 ccm 10prozentige Bromkaliumlösung in die Flasche, setzt den Aufsatz auf und läßt aus dem

1) Anleitung f. d. Praktikum in d. Maßanalyse 1906, S. 70.

2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 1195, 1217; Chem.-Ztg. 25, 727 (1901).

Trichter 50 ccm konzentrierte Salzsäure einfließen, wonach man den Trichter durch den Hahn und das Ansatzröhrchen des Waschgefäßes mit seinem Glasstöpsel verschließt, damit nicht bei der auf die Reaktion folgenden Luftverdünnung die Jodkaliumlösung in die Flasche eintritt.

Nach fünf Minuten gießt man durch den Trichter allmählich 500 bis 600 ccm Wasser hinzu, wobei man den Glasstöpsel des Waschgefäßes erst öffnet, wenn das Wasser infolge von Überdruck im Innern der Flasche nicht mehr fließt. Die verdrängten Bromdämpfe werden vom Jodkalium unter Jodausscheidung absorbiert; die ebenfalls absorbierten Salzsäuredämpfe scheiden, wie Versuche gezeigt haben, kein Jod aus.

Hierauf gibt man durch den Trichter 20 ccm 5prozentige Jodkaliumlösung hinzu und schüttelt den verschlossenen Apparat stark, wodurch die vollständige Umsetzung des Broms mit dem Jodkalium erzielt wird. Die noch vorhandene Salzsäure ist zu verdünnt, um noch Jod aus dem Jodkalium auszuscheiden, vorausgesetzt, daß dieses Salz frei von Jodat ist.

Man öffnet den Hahn, bläst die Jodkaliumlösung aus dem Waschgefäß in die Flasche hinein, spült das Gefäß mehrmals mit Wasser nach und titriert das Jod in der Flasche mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat, wovon 1 ccm 0,002043 g $KClO_3$ entspricht (S. 494).

Obschon die Umsetzung zwischen Chlorat, Bromkalium und Salzsäure nach den Versuchen von Ditz [1]) augenblicklich verläuft, wartet man dennoch fünf Minuten, wie beschrieben, um auch bei verschiedenen Konzentrationen sicher zu sein, daß die Reaktion zu Ende ist. Für 0,1 g $KClO_3$ in 25 ccm Lösung genügen 50 ccm Salzsäure; bei größerer Verdünnung, z. B. 50 ccm, setzt man 100 ccm Säure hinzu, vermehrt aber, vor Zusatz des Jodkaliums, auch den Wasserzusatz entsprechend. Bei Anwendung von 50 ccm Salz-

1) Chem.-Ztg. **25**, 727 (1901).

säure können auch geringere Mengen Chlorat, z. B. 0,003 g $KClO_3$ bestimmt werden.

Wenn die Methode zur Bestimmung des Chlorats in den elektrolytischen Bleichlaugen und in den Laugen der Kaliumchloratfabrikation angewandt wird, so wird das Chlor des in diesen Flüssigkeiten enthaltenen Hypochlorits mitbestimmt. Um das Chlorat allein zu bestimmen, muß man das Hypochlorit zuerst durch Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd zerstören. In einer besonderen Probe bestimmt man das Hypochlorit, wie beim Chlorkalk angegeben, mit Arsenitlösung.

H. Ditz und B. M. Margosches[1]) empfehlen die Methode auch zur Titerstellung der Thiosulfatlösung unter Anwendung von Kaliumchlorat als Ursubstanz. Dieses Salz ist leicht rein zu erhalten, ist luftbeständig, nicht hygroskopisch und entspricht demnach allen an eine Ursubstanz gestellten Anforderungen. Die weitere Bedingung, daß der chemische Vorgang glatt und vollständig verläuft, ist ebenfalls erfüllt:

$$KClO_3 + 6\,KBr + 6\,HCl = 7\,KCl + 3\,H_2O + 6\,Br,$$
$$6\,KJ + 6\,Br = 6\,KBr + 6\,J.$$

Für die Chloratbestimmung in den oben genannten Laugen empfiehlt sich diese Titerstellung ganz von selbst.

Bestimmung der Überjodsäure und der Perjodate.

Die Überjodsäure entspricht im festen Zustande (zerfließliche Prismen) der Formel H_5JO_6. Sie bildet verschiedene Reihen meist unlöslicher Salze, die sich von der Säuren HJO_4, H_3JO_5 und H_5JO_6 ableiten. Die Säure sowohl als die Salze werden durch Jodkalium und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Jodausscheidung zersetzt, z. B. nach dem Schema:

$$H_5JO_6 + 7\,KJ + 7\,HCl = 7\,KCl + 6\,H_2O + 8\,J.$$

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, 319.

Bei allen entsprechen 8 Atome des durch Thiosulfat gemessenen Jods einem Atom des in der untersuchten Verbindung enthaltenen Jods.

Die **Bestimmung der Überchlorsäure** ist auf jodometrischem Wege nicht möglich.

Bestimmung von geringen Jodmengen.

Die Methode von St. Bugarszky und B. Horvath [1]) besteht darin, das Jod aus einem Jodid durch Bromwasser frei zu machen, durch überschüssiges Brom zu Jodsäure zu oxydieren und diese, nach dem Verjagen des Bromüberschusses, mit Jodkalium zu zersetzen, worauf das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert wird. Die Reaktionen verlaufen nach den Gleichungen:

$$KJ + Br = J + KBr, \quad (1)$$

$$J + 5\,Br + 3\,H_2O \rightleftarrows HJO_3 + 5\,HBr, \quad (2)$$

$$HJO_3 + 5\,HJ = 6\,J + 3\,H_2O. \quad (3)$$

Die Reaktion (2) verläuft bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam und ist umkehrbar; in Gegenwart eines großen Überschusses von Brom verläuft sie indes quantitativ im Sinne von links nach rechts, und bei Anwendung einer Temperatur von 100° auch verhältnismäßig schnell, etwa in einer Stunde. Damit die Umsetzung (2) aber vollständig verläuft, also jede Einwirkung der Jodsäure auf den Bromwasserstoff verhindert wird, darf, wie die Versuche gelehrt haben, in 100 ccm des Reaktionsgemisches nicht mehr als 0,012 g J vorhanden sein. Unter diesen Umständen ist die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Jodsäure und Bromwasserstoff so gering, daß auch bei dem 4 bis 5 Minuten dauernden Wegkochen des überschüssigen Broms keine merkliche Rückbildung von Jod und Brom eintritt.

Ausführung. In einen enghalsigen Kolben von etwa 100 ccm bringt man so viel von der Jodidlösung, daß nicht

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 63, 184 (1909).

mehr als 0,010 bis 0,012 g Jod darin enthalten sind. Falls die Lösung alkalisch ist, säuert man mit Schwefelsäure an, aber so schwach, daß die Säurekonzentration in 100 ccm des Reaktionsgemisches unter 0,01 n bleibt. Alsdann fügt man 50 ccm gesättigtes Bromwasser[1]) und darauf so viel destilliertes Wasser hinzu, daß die Flüssigkeit bis eben in den Kolbenhals reicht. Der Kolben wird mittels einer Klemme in ein mit Wasser gefülltes Becherglas von etwa 0,5 Liter Inhalt gehängt und das Wasser eine Stunde lang im Kochen erhalten. Danach wird der Inhalt des Kolbens in einen Erlenmeyerkolben von 250 ccm übergeführt und der Bromüberschuß durch Kochen vertrieben, wobei man zur Verhinderung von Stoßen eine Messerspitze Bimssteinpulver hinzugibt. Wenn die Lösung nach dem Verschwinden der gelben Farbe noch 4 bis 5 Minuten lang in sehr lebhaftem Kochen erhalten wurde, so kann man sicher sein, daß alles Brom verjagt ist. Wenn es sich nicht um Titration von sehr geringen Mengen Jod, die mit 0,01 n-Thiosulfat gemessen werden, handelt, so kann man sich durch das Auftreten der Rosafärbung, die ein Tropfen Methylorangelösung in der vollständig erkalteten Lösung hervorruft, die absolute Gewißheit der Abwesenheit von Brom verschaffen; denn so lange noch Spuren von Brom vorhanden sind, tritt die Färbung nicht auf. Da aber diese Färbung die Endreaktion bei der Titration von sehr wenig Jod beeinträchtigt, so kocht man in diesem Falle lieber 1 bis 2 Minuten länger.

Nach der Vertreibung des Broms kühlt man ab, fügt 1 bis 2 g festes Jodkalium zur Lösung und säuert mit 5 ccm 2 normaler Schwefelsäure oder Salzsäure an, wonach man noch 2 bis 3 Minuten wartet und mit $^1/_{20}$, $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ n-Thiosulfat (je nach der Menge Jod) titriert. Es empfiehlt sich, die kurze Wartezeit vor dem Titrieren einzuhalten, weil die oxydierende Wirkung der Jodsäure (wie die der Halogensauerstoffsäuren überhaupt) keine eigentliche Ionen-

1) Gesättigtes Bromwasser enthält rund 3,2 % Br.

reaktion ist, sondern auf der leichten Sauerstoffabgabe dieser Säuren beruht[1]).

Da nach Gleichung (3) der sechste Teil des gefundenen Jods der in der Jodsäure und somit in dem ursprünglichen Jodid enthaltenen Jodmenge entspricht, so läßt sich aus dem Verbrauch der Thiosulfatlösung und ihrer Stärke (1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat = 0,012692 g J) die gesuchte Jodmenge leicht berechnen.

Bemerkungen. Die Gegenwart von Chloriden und Bromiden stört die Jodbestimmung nicht, ebensowenig ein Gehalt an Schwefelsäure, wenn die Säurekonzentration, wie S. 499 vorgeschrieben, 0,01 n nicht überschreitet.

Die Methode eignet sich besonders zur Bestimmung des Jods in Mineralwasser und in Meerwasser, ohne jede Vorbereitung der Wässer. Die Autoren haben festgestellt, daß selbst die großen Mengen Chlorid im Meerwasser nicht schädlich sind; ferner ist die Jodbestimmung möglich in Gegenwart von Ammoniumsalzen, Nitraten und Nitriten, sogar neben Mangan- und Eisensalzen, wenn man nur bei Anwesenheit dieser Metallsalze die erste Entfärbung der Jodstärke als Endreaktion betrachtet und sich nicht darum kümmert, daß nach einigen Sekunden wieder Blaufärbung auftritt. Die nachträgliche Bläuung wird nämlich durch die oxydierende Wirkung der Ferri- und Manganiionen verursacht; allein diese Wirkung ist im Vergleich zur Wirkung der Jodsäure in genügend saurer Lösung so langsam, daß sie vernachlässigt werden kann.

Zur Bestimmung des Jods im Meerwasser z. B. säuert man 400 ccm Wasser in einem $^1/_2$ Liter-Meßkolben mit 4 ccm 2 n-Schwefelsäure an, füllt mit gesättigtem jodfreiem Bromwasser auf bis zum Beginn des Halses und beläßt 2 Stunden, statt einer, im siedenden Wasser, weil sowohl die Jod- als die Bromkonzentration in diesem Falle kleiner ist. Man verlängert auch die zur Verjagung des

1) Vgl. hierüber H. Ditz u. B. M. Margosches, Chem.-Ztg. 28, 1191 (1904).

Broms (in einem Literkolben) nötige Kochzeit auf etwa 7 Minuten. Die abgekühlte Flüssigkeit wird nach Zusatz von einigen Gramm Jodkalium und 10 ccm 2 n-Schwefelsäure nach 2 Minuten mit 0,01 n-Thiosulfat titriert. Bei derartigen Titrationen gibt man die Thiosulfatlösung zweckmäßig aus einer in 0,01 ccm eingeteilten Pipette hinzu.

Bromide und Chloride können ebenfalls nach dieser Methode auf Jod untersucht werden.

Das zu benutzende Brom muß natürlich jodfrei sein oder auf seinen Jodgehalt untersucht werden. Hierzu dient die Methode selbst, indem man 50 ccm des gesättigten Bromwassers, wie S. 499 beschrieben, erwärmt usw., und schließlich mit 0,01 n-Thiosulfat titriert[1]).

Bestimmung von Chlor neben viel Brom.

Die direkte Trennung von Chlor und Brom, wenn die Halogene in Form eines Gemisches von Chlorid und Bromid vorliegen, beruht bei den zahlreichen Methoden darauf, das Bromid durch ein Oxydationsmittel zu zersetzen und das freigemachte Brom durch die Wärme mit Hilfe von Wasserdampf auszutreiben. Soll diese Methode auf einer wissenschaftlichen Grundlage beruhen, so muß ein Oxydationsmittel gewählt werden, das stark genug ist, das Bromid zu oxydieren, aber nicht stark genug, um aus dem Chlorid Chlor frei zu machen. St. Bugarszky [2]) war der erste, der die bis dahin gebrauchten Oxydationsmittel vom exakten Gesichtspunkte aus einer Kritik unterzogen hat, indem er von der Tatsache ausging, daß das Oxydationspotential einer Lösung ein Maß für ihr Oxydationsvermögen ist [3]).

---

1) Zur Reinigung des käuflichen Broms schüttelt man es wiederholt mit einer 20 prozentigen Bromkaliumlösung (behufs Bindung von Chlor), wäscht mit Wasser, schüttelt mit konzentrierter Schwefelsäure und destilliert in einem nur mit Schliffen versehenen Apparat; die ersten und letzten Anteile des Destillats werden nicht benutzt.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 10, 387 (1895).

3) Verbindet man die in zwei geeigneten Gefäßen befindlichen Lösungen eines Oxydations- und eines Reduktionsmittels durch

Nach Bancrofts Messungen beträgt die Differenz zwischen dem Oxydationspotential des Chlors und dem des Broms 0,241 Volt. Die Differenz zwischen dem Oxydationspotential eines passenden Oxydationsmittels und dem des Broms muß daher kleiner sein als 0,241 Volt[1]). Diese Differenz beträgt für Jodsäure 0,064 Volt und Bugarszky hat deshalb seine Methode zur Trennung von Chlor und Brom auf die Wirkung der Jodsäure gegründet. Anstatt reiner Jodsäure benutzt der Autor Kaliumbijodat und Schwefelsäure, weil dieses Salz leicht rein zu erhalten ist.

Die Methode von Bugarszky beruht nun auf der Reaktion:

$$\underset{389{,}95}{KH(JO_3)_2} + \underset{10\,.\,79{,}92\,Br}{10\,KBr} + 6\,H_2SO_4 = 5\,K_2SO_4 + KHSO_4 + 10\,Br + 2\,J + 6\,H_2O \qquad (1)$$

oder in Ionenschreibart:

$$2\,JO_3' + 10\,Br' + 12\,H^{\cdot} = 10\,Br + 2\,J + 6\,H_2O,$$

und weiter auf der vom theoretischen Standpunkt aus vorauszusehenden Nichteinwirkung der Jodsäure auf Chlorid oder auf die frei gemachte Salzsäure. Direkte Versuche haben indes ergeben, daß der Gehalt der Lösung nicht stärker sein darf als $^1/_{10}$ n in bezug auf Chlor; ist die Lösung in bezug auf Chlor normal, so wird eine geringe Menge Salzsäure zersetzt.

---

einen Heber, taucht in jedes Gefäß eine Platinelektrode und verbindet die Elektroden miteinander unter Einschaltung eines Galvanometers, so zeigt dieses Strom an; das System bildet eine Oxydationskette, deren in Volt gemessene elektromotorische Kraft das Oxydationspotential des angewandten Oxydationsmittels gegenüber dem angewandten Reduktionsmittel heißt. W. D. Bancroft (Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 387 [1892]) hat die Oxydationspotentiale der verschiedenen Oxydationsmittel gegenüber den verschiedenen Reduktionsmitteln gemessen.

1) Das genannte Prinzip ist ähnlich demjenigen, auf welchem die elektrolytische Trennung der Metalle durch Variation der Spannung beruht; vgl. A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 5. Aufl., S. 34 (1908).

Für die Ausführung der Brombestimmung bieten sich nun zwei Wege dar. Man könnte erstens das nach der obigen Gleichung ausgeschiedene Brom und Jod in Jodkaliumlösung übertreiben und das nach der Gleichung:

$$10\,Br + 2\,J + 10\,KJ = 12\,J + 10\,KBr \qquad (2)$$

ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titrieren. Von den 12 Atomen Jod sind 2 Atome abzuziehen, welche von den 2 Atomen Jod der Jodsäure (Gleichung 1) herkommen, so daß nur $^{10}/_{12}$ oder $^{5}/_{6}$ des titrierten Jods zur Berechnung des Broms dienen. Nun hat Bugarszky jedoch festgestellt, daß unter den Versuchsbedingungen, wie sie für die Anwendung der Methode meist vorliegen, nämlich große Menge Brom neben geringer Menge Chlor, zu wenig Brom gefunden wird, und die Ursache für den Bromverlust liegt darin, daß Bromdampf auf Wasserdampf einwirkt unter Bildung einer geringen Menge Bromwasserstoff und Sauerstoff:

$$2\,H_2O + 2\,Br_2 = 4\,HBr + O_2.$$

Der Autor hat darum den zweiten Weg eingeschlagen und empfiehlt, das nach Gleichung (1) frei gewordene Brom und Jod einfach wegzukochen und im Rückstande des Reaktionsgemisches die überschüssige Jodsäure zu titrieren, woraus sich dann das Brom berechnen läßt; in diesem Falle muß man natürlich eine bekannte Menge Jodat hinzufügen.

Ausführung der Chlor- und Brombestimmung nach Bugarszky.

Eine gemessene Menge des Chlorid-Bromidgemisches wird in einem Erlenmeyerkolben von 0,5 Liter mit 50 oder (wenn viel Brom vorhanden ist) 100 (allgemein V) ccm $^{1}/_{10}$ n-Kaliumbijodatlösung[1]), darauf mit 10 ccm 20volum-

1) Nach der Gleichung:

$$\underset{389,95}{KH(JO_3)_2} + 10\,KJ + 6\,H_2SO_4 = 5\,K_2SO_4 + KHSO_4 + 6\,H_2O + 12\,J$$

enthält in der Jodometrie eine normale Lösung von Kaliumbijodat,

prozentiger Schwefelsäure und schließlich mit so viel Wasser versetzt, daß das ganze etwa 200 ccm beträgt. Man gibt eine Messerspitze grobes Bimssteinpulver hinzu und erhitzt zum ruhigen Sieden, wobei die Wasserdämpfe das ausgeschiedene Brom und Jod wegführen. Nachdem die Flüssigkeit auf 80 bis 60 ccm eingedampft ist (was 30 bis 45 Minuten Zeit erfordert) kühlt man ab, führt die Lösung in einen 100 ccm-Meßkolben über und füllt bis zur Marke auf.

In der einen Hälfte titriert man nach Zusatz einiger Krystalle Jodkalium das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat. Werden hiervon V′ ccm verbraucht, so waren im titrierten Volum V′ ccm $^1/_{10}$ n-Bijodat enthalten. Da im ganzen V ccm Bijodat zugesetzt wurden, so sind auf die Einwage (V — 2 V′) ccm Bijodat für die Umsetzung nach Gleichung (1) verbraucht worden. Hieraus ergibt sich mit Hilfe der Gleichung (1) (S. 502) die Proportion:

$$\begin{array}{ll} g\ KH(JO_3)_2 & g\ Br \\ 389{,}95 & : 799{,}2 = (V - 2V')\, 3{,}249 : x, \text{ woraus} \end{array}$$

$x = 6{,}66\,(V - 2V')$ g Brom in der angewandten Menge des Gemisches.

In der anderen Hälfte der 100 ccm wird das Chlor nach Volhard titriert (s. bei den Fällungsanalysen). Hierzu muß aber vorher der Bijodatüberschuß zerstört werden. Zu dem Ende versetzt Bugarszky die Lösung vorsichtig mit 2prozentiger schwefliger Säure, bis die Lösung eben entfärbt ist. Hierbei wird die Jodsäure zu Jodwasserstoff reduziert, aus diesem und der noch vorhandenen Jodsäure wird Jod ausgeschieden (S. 498), welches sich im Jodwasserstoff mit brauner Farbe auflöst, und das Jod wird durch weiteren Zusatz von schwefliger Säure zu Jodwasserstoff reduziert (S. 450), was sich durch Entfärbung der Lösung zu erkennen gibt. Darauf setzt man 2 bis 5 ccm 7prozentige

---

d. h. eine Lösung, von der 1 Liter mit überschüssigem Jodkalium 1 g Atom Jod ausscheidet, $\frac{389{,}95}{12} = 32{,}49$ g $KH(JO_3)_2$. Vgl. auch S. 105. Eine $^1/_{10}$ n-Lösung enthält demnach im Liter 3,249 g Salz.

Natriumnitritlösung hinzu, wodurch der Jodwasserstoff unter Abscheidung von Jod oxydiert wird:

$$HJ + HNO_2 = H_2O + NO + J.$$

Das Jod wird durch 5 bis 8 Minuten langes Kochen entfernt, wonach die Titration des Chlorwasserstoffs nach Volhard erfolgen kann.

L. W. Andrews [1]) hält aufgrund seiner Erfahrungen die Bugarszkysche Methode für die beste der bisher bekannten, hat aber folgende Punkte daran auszusetzen. Die S. 503 erwähnte Einwirkung des Bromdampfes auf den Wasserdampf, die nach Bugarszky Ursache eines geringen Bromverlustes ist, welcher durch Wahl der zweiten Arbeitsmethode — Rücktitration des Jodsäureüberschusses — vermieden werden soll, kann nach Andrews Anlaß zu dem entgegengesetzten Fehler geben. Wenn nämlich infolge von Kondensation der Bromwasserstoff enthaltenden Wasserdämpfe im Kolbenhalse Bromwasserstoff in den Kolben zurückfließt, so wird von neuem Jodsäure reduziert, man findet also zu wenig Jodsäureüberschuß und folglich zu viel Brom. Andrews empfiehlt daher eine andere, auch von Bugarszky als richtig erkannte, aber ihrer Umständlichkeit halber aufgegebene Arbeitsmethode, welche darin besteht, die Dämpfe in alkalisches Wasserstoffsuperoxyd zu leiten; die Vorlageflüssigkeit enthält dann sowohl den schon vorgebildeten Bromwasserstoff als auch sämtliches Brom und Jod als Wasserstoffverbindungen, indem das nach Gleichung:

$$6\,NaOH + 6\,J(Br) = 5\,NaJ(Br) + NaJ(Br)O_3 + 3\,H_2O$$

gebildete Bromat und Jodat nach der Gleichung:

$$NaJ(Br)O_3 + 3\,H_2O_2 = NaJ(Br) + 3\,H_2O + 3\,O_2$$

zu Bromid und Jodid reduziert wird. Die Ausführung s. weiter unten.

Was die Bestimmung des Chlors anlangt, so hat Andrews gegen die Bugarszkysche Methode einzuwenden, daß die Resultate nur genau sind, wenn relativ viel Chlorid zugegen ist; daß es zur genaueren Bestimmung von wenig

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 275 (1907).



Chlor auch wünschenswert ist, größere Einwagen anwenden zu können als 0,4 g Salzgemisch, das zulässige Maximum bei Bugarszky; ferner, daß die Gegenwart der großen Mengen fremder Salze die Genauigkeit der Chlortitration nach Volhard beeinträchtigt, weil namentlich die Sulfate die Bildung von schwer löslichem Silbersulfat veranlassen, welches von dem Silberchlorid und -sulfocyanid mitgerissen wird; endlich ist die Entfernung des Jods aus der überschüssigen Jodsäure durch Behandeln mit schwefliger Säure und Nitrit umständlich und auch bedenklich, weil zurückbleibende Spuren von salpetriger Säure die Endreaktion bei der Titration nach Volhard undeutlich machen und weil Nitrit gewöhnlich Chlorid enthält.

Alle diese Nachteile verschwinden, wenn man anstatt Schwefelsäure Salpetersäure anwendet und die überschüssige Jodsäure durch phosphorige Säure reduziert. Diese Säure reduziert energisch, und ein Überschuß davon stört die Titration nach Volhard nicht.

Die Andrewssche Arbeitsweise wird im folgenden an der Bestimmung des Chlors im rohen Bromkalium und im rohen Brom erläutert.

Bestimmung des Chlors im rohen Bromkalium nach Bugarszky-Andrews.

Die nachstehende Tabelle enthält die annähernden Mengen der Einwagen (2) je nach dem Prozentgehalt des Salzgemisches an Chlorkalium (1), ferner die Volume Kaliumjodatlösung (3) und Salpetersäure (4), die zuzusetzen sind:

(1) Wenn das Gemisch enthält	(2) Einwage	(3) $^1/_5$n-KJO_3[1])	(4) Salpetersäure annähernd 2 n.
5 bis 10% KCl	0,6 g	36 ccm	20 ccm
1,5 bis 5 KCl	1,8 g	96 ccm	26 ccm
0,25 bis 1,5 KCl	3,6 g	186 ccm	35 ccm

1) Nach der Gleichung:

$$\underset{214,02}{KJO_3} + 5\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + \underset{6\,.\,126,92}{6\,J}$$

werden 6 Atome Jod abgeschieden aus 214,02 g KJO_3; eine nor-

Man bringt das Chlorid-Bromidgmisch in einen birnförmigen Kolben von 400 bis 500 ccm Inhalt mit 20 bis 25 cm langem Hals (Kjeldahlkolben), fügt die Jodatlösung und die Salpetersäure hinzu und ergänzt das Volum der Mischung mit Wasser auf 200 bis 250 ccm. Der Kolben wird in einem Winkel von etwa 30° gegen die Vertikale in eine runde Öffnung in einer Asbestplatte so gestellt, daß die untergestellte Bunsenflamme die Seiten nicht trifft, und der Inhalt zum gelinden Kochen erhitzt. Eine auf dem Kolben anzubringende Marke bezeichnet das Volum von 90 ccm in der angegebenen Stellung des Kolbens; weiter soll die Verdampfung nur in seltenen Fällen, bei sehr geringem Chlorgehalt, getrieben werden, weil sonst Chlorverlust zu befürchten ist. Man regelt die Verdampfung derart, daß das Volum von 90 ccm in 30 bis 40 Minuten erreicht ist. Zu der jetzt farblosen, aber noch Spuren Brom enthaltenden Lösung fügt man 100 ccm Wasser und verdampft nochmals etwa 50 ccm. Zeigt ein 5 Minuten lang in die Dämpfe gehaltenes Fluoresceinpapier keine Farbenänderung von gelb in orange, so wird die entscheidende Reaktion auf Spuren von Brom gemacht, indem man die Dämpfe durch ein mittels Gummistopfen an den Kolben angeschlossenes Glasrohr in 10 ccm einer 20prozentigen, schwach mit Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung (in einem Reagensglas enthalten) einleitet, bis die Lösung (nach etwa 40 Sekunden) heiß geworden ist. Wenn diese Lösung gegen eine weiße Unterlage gehalten, keine Gelbfärbung zeigt, so kann die Austreibung des Broms als vollständig betrachtet werden. Diese Probe ist empfindlicher als die Fluoresceinprobe.

Zu der stets im Kochen erhaltenen Flüssigkeit fügt man alsdann 1 bis 1,5 ccm einer 25prozentigen Lösung von phosphoriger Säure, kocht, bis alles Jod verjagt ist,

---

male KJO_3lösung, von der also 1 Liter 126,92 g J abscheidet, enthält $\frac{214,02}{6} = 35,67$, und eine $^1/_5$ n-KJO_3lösung enthält daher 7,134 g KJO_3 im Liter. Für den vorliegenden Zweck braucht die Lösung natürlich nicht genau $^1/_5$ n zu sein.

was sich durch die Entfärbung zeigt, und dann noch 5 Minuten länger. Das Flüssigkeitsvolum darf nie unter 90 ccm sinken, ausgenommen in dem angeführten Falle.

Zu der wasserklaren, abgekühlten Lösung fügt man ein gemessenes Volum $^1/_{20}$ oder $^1/_5$ n-Silbernitratlösung (je nach der Chlormenge), alsdann ein Stückchen reinstes Filtrierpapier und schüttelt heftig, bis das Papier zergangen ist, wodurch die Klärung der Lösung erleichtert wird. Danach wird das Chlorsilber und die Papierfaser abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat mit 5 ccm einer 10prozentigen Ferrinitratlösung versetzt. Schließlich wird mit $^1/_{20}$ oder $^1/_5$ n-Sulfocyanid bis zur Rotfärbung und mit der Silberlösung bis auf farblos titriert. Das Nähere s. bei Volhards Methode.

Selbstredend müssen alle Reagenzien auf einen etwaigen Chloridgehalt untersucht werden; die Prüfung des Sulfocyanids und des Kaliumjodats kann nach derselben Methode geschehen. Phosphorige Säure allein ist schwer von Chlor frei zu erhalten; die angewandte Menge der Säure ist indes so gering, daß die gewöhnlich vorkommende Verunreinigung nicht ins Gewicht fällt. Im Notfalle muß der Chlorgehalt nach derselben Methode bestimmt und in Rechnung gezogen werden.

Bestimmung des Chlors im rohen Brom nach Bugarszky-Andrews.

Die Herstellung der Chlorid-Bromidlösung kann auf zweierlei Art geschehen. Genügt (im Falle von viel Chlor)[1] eine kleine Einwage, so löst man die Probe in überschüssiger Natronlauge auf, verdampft zur Trockne, schmelzt auf Zusatz von etwas Zuckerkohle, um Chlorat und Jodat zu Chlorid und Jodid zu reduzieren, und behandelt die filtrierte

1) Amerikanisches Rohbrom enthält 1 bis 13% und mehr Chlor, etwa 0,05% Wasser, bromierte organische Stoffe und zuweilen etwas Bromoform, das als schwach gefärbte Flüssigkeit zurückbleibt, wenn das Brom im Luftstrom verdampft wird.



Lösung der Schmelze wie beim Bromkalium (S. 507) angegeben.

Größere Einwagen werden besser in folgender Weise behandelt. Man bringt eine Lösung von etwa 2 g Jodkalium in 50 ccm Wasser in eine mit Glasstopfen verschließbare Flasche und fügt dazu die gewogene Probe Brom, 3 g oder mehr, falls der Chlorgehalt weniger als 0,5% beträgt. (Bei warmem Wetter kühlt man die Flasche mit der Jodkaliumlösung vorher in Eis ab.) Danach wird stark geschüttelt. Die Jodkaliummenge ist hinreichend, um das vorhandene Chlor in Chlorkalium überzuführen, so daß bei der jetzt erfolgenden Umfüllung in den Kjeldahlkolben kein Chlor mit den Brom- und Joddämpfen fortgeht. Man fügt 12 ccm normale Kaliumjodatlösung, 24 ccm Salpetersäure und so viel Wasser hinzu, daß das Volum 250 ccm beträgt. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie beim Bromkalium.

Die übrigen Verunreinigungen betragen gewöhnlich weniger als 1%, so daß der Bromgehalt meist aus der Differenz, Gesamtprobe weniger gefundenem Chlor, bestimmt werden kann. Behufs genauer Bestimmung kann man nach S. 476 verfahren, und von dem Gesamtverbrauch an Thiosulfat das dem Chlorgehalt entsprechende Volum abziehen.

Andrews hat festgestellt, daß der Chlorgehalt des Rohbroms sich durch Verdampfen merklich vermindert und zwar schon während des Umfüllens des Broms aus einem Gefäß in ein anderes. Dieser Umstand macht besondere Vorsicht bei der Probenahme erforderlich, wenn es auf große Genauigkeit ankommt. Das S. 476 beschriebene Abwägen in der zugeschmolzenen Kugel ist genau. Wo viele Analysen zu machen sind, leistet die Kugelhahnpipette von Lunge und Rey gute Dienste, ein Apparat, der auch zur Abwägung anderer rauchender Flüssigkeiten dient. Die Fig. 40 stellt die Pipette, umgeben von ihrem zylindrisch geformten Schutzrohr dar. In das Schutzrohr bringt man so viel der 4prozentigen Jodkaliumlösung, daß die Spitze der Pipette eintauchen kann, und bestimmt das Gesamtgewicht der beiden Teile, die man aber getrennt von einander

auf die Wage bringt, damit die Spitze der Pipette nicht befeuchtet wird. Danach schließt man den unteren Hahn, öffnet den oberen und erzeugt durch Saugen an der oberen Öffnung eine Luftverdünnung in der Kugel, wonach der obere Hahn geschlossen wird. Jetzt taucht man die Spitze der Pipette ins Brom und läßt durch vorsichtiges Öffnen des unteren Hahns die Flüssigkeit aufsteigen, aber nicht bis in den unteren Hahn. Die Dämpfe werden in der Kugel zurückgehalten. Man schließt den unteren Hahn, reinigt die Spitze auswendig, steckt die Pipette in das Schutzrohr und wägt. Dann nimmt man sie heraus, führt die Spitze in die in der Stöpselflasche enthaltene Jodkaliumlösung und läßt durch Öffnen zuerst des oberen, dann des unteren Hahns das Brom langsam ausfließen. Man steckt die Pipette wieder in das Schutzrohr, bringt von oben her etwas Jodkaliumlösung in die Kugel und läßt kurze Zeit geschlossen stehen, damit die Dämpfe absorbiert werden. Schließlich spült man Pipette und Schutzrohr mit Wasser aus und vereinigt das Waschwasser mit der Jodkaliumlösung. Die Hähne des Apparates müssen auch ohne Einfetten dicht schließen; muß ein Dichtungsmittel angewandt werden, so ist nur reiner Graphit zu gebrauchen.



Fig. 40.

Bestimmung der Ferro- und Ferricyanide auf jodometrischem Wege.

I. Ferricyanid.

E. Lenssen[1]) hatte die Bestimmung des Kaliumferricyanids auf folgende Reaktion gegründet:

1) Ann. Chem. u. Pharm. 91, 240 (1854).

$$2\,K_3FeCy_6 + 2\,KJ = 2\,K_4FeCy_6 + 2\,J \quad (1)$$
$$2\,H_3FeCy_6 + 2\,HJ = 2\,H_4FeCy_6 + 2\,J; \quad (2)$$

er versetzte demnach die Ferricyanidlösung mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure und titrierte das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

Bringt man die Lösungen von Ferricyanid und Jodkalium ohne Säurezusatz zusammen, so zeigt zugesetzter Schwefelkohlenstoff erst nach längerer Zeit die Anwesenheit von freiem Jod an. Fügt man aber Salzsäure hinzu, so färbt sich die Lösung von ausgeschiedenem Jod schnell braun; die Reaktion (2) findet also sofort statt. Allein die Reaktion ist umkehrbar, d. h. das freie Jod wirkt oxydierend auf die gebildete Ferrocyanwasserstoffsäure ein; es entsteht also ein Gleichgewichtszustand, und der Vorgang muß daher in folgender Weise dargestellt werden:

$$2\,H_3FeCy_6 + 2\,HJ \rightleftarrows 2\,H_4FeCy_6 + 2\,J. \quad (3)$$

oder in Ionenschreibart:

$$2\,FeCy''' + 2\,J' \rightleftarrows 2\,FeCy_6'''' + 2\,J. \quad (4)$$

Das Gleichgewicht hängt besonders von den Konzentrationsverhältnissen ab; die Reaktion ist aber in keinem Falle vollständig und kann daher nicht ohne weiteres als Grundlage zu einer Bestimmung dienen.

C. Mohr [1]) hat die Reaktion zu einer vollständig verlaufenden dadurch gemacht, daß er zu der salzsauren Lösung der beiden Salze eine Lösung von Zinksulfat setzte. Dieses Salz bildet in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Kaliumferrocyanid einen unlöslichen weißen Niederschlag von Kaliumzinkferrocyanid nach der Gleichung:

$$2\,K_4FeCy_6 + 3\,ZnSO_4 = K_2Zn_3(FeCy_6)_2 + 3\,K_2SO_4.$$

Die Bedingungen für die Bildung dieses Niederschlages sind nun nach dem Verfahren von Mohr gegeben; es wird also das Ferrocyanion (Schema 4) aus der Lösung entfernt, weil es in den Niederschlag geht:

1) Ann. Chem. u. Pharm. 105, 60 (1858).

$$2\,FeCy_6'''' + 3\,Zn^{\cdot\cdot} = K_2Zn_3(FeCy_6)_2;$$

infolgedessen verläuft nach der Lehre vom chemischen Gleichgewicht der Prozeß (4) von links nach rechts, so daß das ganze, dem Ferricyanid entsprechende Jod als solches frei wird. C. Mohr hat somit lange vor der Formulierung des Gesetzes vom chemischen Gleichgewicht ein Mittel angewandt, von welchem heute eben aufgrund dieses Gesetzes häufig Gebrauch gemacht wird, und welches darin besteht, die Konzentration eines der bei einer Reaktion entstehenden Stoffe zu vermindern, um dadurch den Verlauf der Reaktion in der beabsichtigten Richtung zu begünstigen.

Durch den Zusatz von Zinksulfat wird nun zwar erreicht, daß eine dem Kaliumferricyanid genau äquivalente Menge Jod frei wird; allein die weitere Vorschrift, die freie Säure mit Natriumhydrocarbonat abzustumpfen und dann mit Thiosulfat zu titrieren, ist insofern falsch, als man die durch Jod gefärbte Flüssigkeit nicht genau neutralisieren kann und daher immer einen geringen Überschuß von Hydrocarbonat hinzufügt. Neuere Versuche haben aber gezeigt[1]), daß Jod in hydrocarbonathaltiger Lösung Hypojodit, unterjodige Säure und Jodat bildet. Nach Foerster kann man folgende Reaktionen annehmen.

Eine Lösung von Kaliumhydrocarbonat ist durch Hydrolyse schwach alkalisch:

$$KHCO_3 + H_2O \rightleftarrows KOH + H_2CO_3. \tag{1}$$

Jod wirkt auf KOH unter Bildung von unterjodiger Säure:

$$2\,J + KOH = HOJ + KJ, \tag{2}$$

und wenn sich auch Kaliumhypojodit bildet, so ist dieses doch, da die unterjodige Säure eine sehr schwache Säure ist, weitgehend hydrolysiert.

---

1) G. Topf, Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 137, 277 (1887); F. Foerster u. K. Gyr, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 1 (1903); W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **67**, 322 (1910); E. Müller u. O. Diefenthäler, ebendaselbst S. 432.

Die unterjodige Säure oxydiert aber Natriumthiosulfat zu **Sulfat**:

$$4\,HOJ + Na_2S_2O_3 + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 4\,HJ. \quad (3)$$

Die 4 J in den 4 HOJ der letzten Gleichung kommen nach Gleichung (2) von 8 J her, die ursprünglich frei vorhanden waren. 1 $Na_2S_2O_3$ entspricht daher, nach Gleichung (3) und (2) 8 J im Falle der Bildung von unterjodiger Säure, während nach der Gleichung:

$$2\,J + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$$

1 $Na_2S_2O_3$ bei der Wirkung auf freies Jod 1 J entspricht. Das Thiosulfat zeigt demnach in hydrocarbonathaltiger Lösung, infolge der Hypojoditbildung nur $^1/_8$ des ursprünglich im freien Zustande vorhandenen Jods an.

Dazu kommt noch die weitere Nebenreaktion, zufolge der sich aus Hypojodit und unterjodiger Säure Jodat bildet nach der Gleichung:

$$KOJ + 2\,HOJ = KJO_3 + 2\,HJ.$$

Es ist also prinzipiell falsch, Jod in hydrocarbonathaltiger Lösung mit Thiosulfat zu titrieren; daß man dabei stets zu wenig Jod findet, haben **Mecklenburg**, E. **Müller** u. a. durch Versuche bestätigt.

Die **Lenssen-Mohrsche** Methode ist daher von mehreren Autoren abgeändert worden.

Ausführung nach Mecklenburg. — Man löst in einer mit Glasstöpsel verschließbaren Flasche 1 bis 1,5 g Kaliumferricyanid in 500 bis 750 ccm Wasser und fügt der Reihenfolge nach hinzu: 10 bis 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19), 10 bis 15 g Kaliumchlorid (s. unten), 10 bis 20 ccm Jodkaliumlösung (10prozentig) und 10 ccm einer etwa 30prozentigen Lösung von krystallisiertem eisenfreiem Zinksulfat. Der Niederschlag von Kaliumzinkferrocyanid, der auch Zinkferricyanid enthält, ist vom ausgeschiedenen Jod gelbbraun gefärbt. Man setzt den Glasstöpsel ein, mischt, ohne die Schlifffläche zu benetzen, und läßt 3 Minuten lang stehen. Alsdann läßt man $^1/_{10}$ n-Thiosulfat hinzu-

fließen, bis Niederschlag und Flüssigkeit nur noch ganz schwach gelb erscheinen, wartet wieder 3 Minuten und titriert auf Zusatz von Stärkelösung bis zu Ende. Beim Verschwinden der blauen Färbung erscheint der Niederschlag rein weiß. Nach der Gleichung:

$$2\,K_3FeCy_6 + 2\,KJ = 2\,K_4FeCy_6 + 2\,J$$
$$2\,.\,329{,}21 \qquad\qquad 2\,.\,126{,}92$$

entsprechen 126,92 g J 329,21 g K_3FeCy_6 g. Nach S. 452 entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ Thiosulfat 0,012692 g J und demnach 0,032921 g K_3FeCy_6.

Bemerkungen. — Der Säurezusatz und die starke Verdünnung sollen nach Möglichkeit verhindern, daß Teile des primär gebildeten Zinkferricyanids vom Kaliumzinkferrocyanid eingeschlossen und der Einwirkung des Jods entzogen werden. In demselben Sinne wirkt der Zusatz von Chlorkalium, durch den die kolloidale Natur des Kaliumzinkferrocyanids aufgehoben wird, der Niederschlag nimmt also eine grobkörnige Form an, in welcher er die Fähigkeit, andere Stoffe einzuschließen, in geringerem Maße besitzt als in der kolloidalen Form. Das zweimalige Warten hat ebenfalls den Zweck, die Umsetzungen, die sich in Gegenwart des starken Niederschlages nicht momentan vollziehen, zu Ende kommen zu lassen.

Ausführung nach E. Müller und O. Diefenthäler. — Diese Autoren empfehlen, die ganze Operation in neutraler Lösung zu vollziehen. Die Oxydation des Jodkaliums durch Ferricyanid erfolgt zwar in saurer Lösung viel leichter als in neutraler, jedoch wird die Reaktion:

$$2\,FeCy_6''' + 2\,J' = 2\,FeCy_6'''' + 2\,J,$$

die ja keine Säure verbraucht, durch den Zusatz von Zinksulfat allein schon beschleunigt, wie S. 511 gezeigt wurde.

Man löst ca. 0,7 g Ferricyanid in etwa 50 ccm Wasser, gibt 3 g Jodkalium und 1,5 g eisenfreies Zinksulfat hinzu und titriert sofort, nach dem Umschütteln, mit $^1/_{20}$ n-Thiosulfatlösung und Stärke. Liegt eine saure Lösung eines

Ferricyanids vor, so neutralisiert man sie zunächst mit Natronlauge unter Zusatz eines Tropfens Phenolphthalein. Man kann danach auch mit einem oder zwei Tropfen verdünnter Schwefelsäure eben sauer machen, weil freie Schwefelsäure viel weniger schadet als Hydrocarbonat. Alkalische Lösungen werden mit Schwefelsäure neutralisiert oder schwach angesäuert.

Die jodometrische Bestimmung der Ferricyanide ist, richtig ausgeführt, sehr bequem und genau und einfacher als die Permanganatmethode. Sie ist dieser entschieden vorzuziehen, wenn es sich um Bestimmung kleiner Mengen Ferri- neben größeren Mengen Ferrocyanid handelt, weil die Permanganatmethode eine Differenzmethode ist.

II. Ferrocyanid.

Mecklenburg gründet die jodometrische Bestimmung des Kaliumferrocyanids auf folgende Reaktionen.

1. Oxydation des Ferrocyanids zu Ferricyanid durch Kaliumpermanganat im Überschuß in essigsaurer Lösung nach dem Schema:

$$10\,K_4FeCy_6 + 2\,KMnO_4 = 10\,K_3FeCy_6 + 6\,K_2O + 2\,MnO. \quad (1)$$

2. Reduktion des überschüssigen Permanganats durch Jodkalium:

$$2\,KMnO_4 + 10\,KJ = 10\,J + 6\,K_2O + 2\,MnO. \quad (2)$$

3. Titration des abgeschiedenen Jods durch Thiosulfat.

Ausführung. — Man löst eine abgewogene Menge Kaliumferrocyanid (0,008 bis 2 g) in 600 bis 800 ccm Wasser und fügt 10 bis 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 40 bis 60 ccm Natriumacetatlösung (250 g kryst. Salz + 500 ccm H_2O)[1]) hinzu. Dann läßt man aus der Bürette eine $^1/_{10}$ n-Permanganatlösung unter lebhaftem Schütteln

1) Diese Lösung nimmt etwa 675 ccm ein. Nach den meisten Angaben ist die Löslichkeit des Natriumacetats geringer. Nach dem Autor verdient die Tabelle in Abeggs Handb. d. organ. Chemie II[1], S. 314 mehr Vertrauen.

hinzulaufen, bis die Lösung vollkommen klar und stark rot gefärbt ist, setzt dann ohne Verzug 10 ccm einer 10 prozentigen Jodkaliumlösung hinzu, wartet etwa 3 Minuten und titriert das Jod, gegen Ende unter Stärkezusatz, mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat.

Werden V ccm Permanganat zugesetzt, so werden davon a ccm bei der Reaktion (1), und b ccm bei der Reaktion (2) verbraucht; es ist also $V = a + b$, und b wird aus der Menge des abgeschiedenen Jods berechnet.

1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat entspricht 0,012692 g J (S. 452); diese Menge Jod entspricht nach Gleichung (2):

$$\underbrace{2\,KMnO_4}_{\substack{316{,}06 \\ 0{,}0031606}} + 10\,KJ = \underbrace{10\,J}_{\substack{1269{,}2 \\ 0{,}012692}} + \ldots\ldots$$

0,0031606 g $KMnO_4$, und diese Menge ist enthalten in 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ (S. 301). 1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat entspricht also 1 ccm $^1/_{10}$ n-Permanganat. Werden nun t ccm Thiosulfat verbraucht, so waren auch t ccm Permanganat zuviel zugesetzt worden, daher $t = b$. Das bei der Reaktion (1) verbrauchte Volum Permanganat ergibt sich somit aus $a = V - t$. Mit anderen Worten: das Gesamtvolum Permanganat minus dem Volum Thiosulfat ist gleich dem Volum Permanganat, das bei der Reaktion (1) verbraucht wurde. Aus dem Reaktionsschema (1):

$$\underbrace{10\,(K_4FeCy_6 + 3\,H_2O)}_{\substack{4223{,}7 \\ 0{,}042237}} + \underbrace{2\,KMnO_4}_{\substack{316{,}06 \\ 0{,}031606\text{ g} = 1\text{ ccm } ^1/_{10}\text{ n-}KMnO_4}} = \ldots\ldots$$

ergibt sich, daß 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ 0,042237 g Kaliumferrocyanid entspricht. Demnach ist die Menge a . 0,04224 g $(K_4FeCy_6 + 3\,H_2O)$ titriert worden.

Bemerkungen. — Das Permanganat wird beim Einfallen in die Ferrocyanidlösung sofort entfärbt; die Lösung wird durch das entstandene Ferricyansalz intensiv gelb gefärbt, erscheint aber trübe. Die Trübung verschwindet bei weiterem Permanganatzusatz, und die Lösung wird

vollständig klar, wenn die rote Färbung einen Überschuß von Permanganat anzeigt.

Es ist unbedingt nötig, 40 oder 60 ccm der Natriumacetatlösung mit einigen Tropfen Permanganat zu versetzen, wodurch die Lösung bleibend rot gefärbt werden muß. Verschwindet die Färbung, so enthält das Natriumacetat empyreumatische Stoffe und ist unbrauchbar.

Die Reduktion des Permanganats durch Jodkalium muß in saurer Lösung vorgenommen werden. Es war nun festzustellen, ob anderseits das entstandene Ferricyanid in saurer Lösung nicht ebenfalls oxydierend auf das überschüssige Jodkalium einwirken würde, da diese Oxydation, wie S. 514 erwähnt, in saurer Lösung leicht erfolgt. Der Autor hat aber gefunden, daß eine Einwirkung des Ferricyanids auf Jodkalium in verdünnter essigsaurer Lösung unter den Versuchsbedingungen nicht eintritt.

Die Reduktion des Permanganats durch Jodkalium verläuft nicht momentan, ist aber nach 3 Minuten vollständig.

Es empfiehlt sich, die Thiosulfatlösung auf die Permanganatlösung ebenfalls jodometrisch nach Volhard (S. 465) einzustellen.

III. Ferrocyanid neben Ferricyanid.

Die Bestimmung ist nach Mecklenburg möglich durch eine Kombination der beiden Methoden S. 513 u. 515. Man versetzt die auf 700 bis 800 ccm verdünnte wässerige Lösung des Salzgemisches mit 15 ccm Salzsäure (1,19) und 60 ccm Acetatlösung (S. 515) und bestimmt das Ferrocyanid wie dort beschrieben.

Zu der so erhaltenen Lösung werden 10 ccm Salzsäure und weitere 10 ccm Jodkalium (S. 513) sowie 10 ccm der Zinklösung hinzugefügt und alsdann die Gesamtmenge des jetzt vorhandenen Ferricyanids bestimmt nach S. 513. Die Menge des ursprünglich vorhandenen Ferricyanids ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamtthiosulfat und

Permanganat durch Multiplikation mit dem Kaliumferricyanidfaktor.

Bestimmung der schwefligen Säure und der Sulfite.

Beim Aufsuchen einer maßanalytischen Methode zur Bestimmung der oxydierbaren Schwefelverbindungen wurde, wie S. 449 erwähnt, das Jod zum ersten Male in die Maßanalyse eingeführt, von Dupasquier zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und von Bunsen zur Bestimmung einer großen Zahl von Stoffen, die Jod aus Jodkalium ausscheiden.

Jod und schweflige Säure[1]) wirken nach folgendem Schema aufeinander ein:

$$\underset{64,07}{SO_2} + \underset{2\,.\,126,92}{2\,J} + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4. \qquad (1)$$

Es sei aber von vornherein darauf aufmerksam gemacht, daß zuverlässige Resultate nur dann erhalten werden, wenn man die Lösung der schwefligen Säure aus der Bürette in die Jodlösung fließen läßt, also eine umgekehrte Titration ausführt. Bunsen erklärte die fehlerhaften Resultate, die beim Zusatz der Jodlösung zur schwefligen Säure erhalten werden, dadurch, daß die Reaktion umkehrbar ist, daß sie also nicht quantitativ, sondern nur bis zu einem Gleichgewichtszustande verläuft, indem Jodwasserstoff und Schwefelsäure unter Rückbildung von SO_2, J und H_2O auf einander einwirken. Diese Rückbildung wird nach Bunsen verschwindend klein, wenn die Lösung der schwefligen Säure höchstens 0,04% SO_2 enthält. Bunsen ließ daher die Jodlösung zu der auf 0,04% verdünnten Lösung der schwefligen Säure fließen.

R. Finkener empfahl in der 6. Aufl. von Roses Quantitativer Analyse (1871), die schweflige Säure in die

---

1) Wenn im folgenden die schweflige Säure SO_2 statt H_2SO_3 geschrieben wird, so geschieht dieses der Vereinfachung halber und weil in der Regel die Rechnungen auf Schwefeldioxyd, SO_2, bezogen werden.

Jodlösung fließen zu lassen, weil nur unter diesen Umständen die obige Reaktion unter alleiniger Bildung von Schwefelsäure verliefe; nach dem Bunsenschen Verfahren bleibt, wie Finkener behauptet, die Reaktion unvollständig, wenn man die schweflige Säure auch doppelt so verdünnt, wie angegeben, anwendet. Die Frage hatte in der damaligen Zeit große Bedeutung, weil man nach Bunsens Vorschrift noch bei allen jodometrischen Bestimmungen das freie Jod mit schwefliger Säure von bekanntem Gehalt anstatt mit Thiosulfat titrierte. Finkener empfahl aus dem genannten Grunde die Titration mit Natriumthiosulfat (S. 449).

J. Volhard[1]) erkannte als Fehlerquelle beim Zugießen der Jodlösung zur schwefligen Säure die Reaktion:

$$SO_2 + 4\,HJ = S + 2\,H_2O + 4\,J. \qquad (2)$$

Hiernach wird also der bei der Reaktion (1) entstandene Jodwasserstoff durch die noch vorhandene schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel und Jod oxydiert. Volhard empfahl daher auch, die schweflige Säure in die Jodlösung fließen zu lassen.

F. Raschig[2]), der ebenfalls das Zusetzen der schwefligen Säure zur Jodlösung für die einzig richtige Art der Titration erklärt, läßt die Volhardsche Erklärung, nach welcher gemäß Gleichung (2) Schwefel ausgeschieden werden soll, nicht gelten; denn man bemerkt niemals bei den im Titrierverfahren üblichen Verdünnungen eine Ausscheidung von freiem Schwefel. Nach Raschig finden die zu niedrigen Resultate ihre Erklärung ausschließlich in Verdunstungsverlusten. Volhard hatte schon eine Konzentration von $^3/_4$% SO_2 aus demselben Grunde für unzulässig gefunden.

Es kann vorläufig noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, aus welcher Fehlerquelle sich die ungenauen Resultate herleiten; darin aber stimmen alle neueren Forscher überein, daß die schweflige Säure immer in die Jodlösung fließen muß.

---

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. 242, 93 (1887).
2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1904, I, 577.

Ausführung. Wenn schon während der Titration Fehler durch Verdunstung entstehen können, so sind Veränderungen der Lösungen von schwefliger Säure noch mehr beim Umfüllen und Abmessen zu befürchten. Nach Volhard verdunsten Lösungen von 0,75% SO_2 schon so stark, daß es unangenehm ist, eine solche Lösung in die Pipette aufzusaugen. Von konzentrierten Lösungen nimmt man am besten eine Probe mittels einer Pipette mit kurzem unterem Rohre durch Eintauchen bis zur oberen Marke; diese Probe läßt man in das zur Verdünnung dienende luftfreie Wasser einfließen, indem man die Ausflußspitze in das Wasser eintaucht, und verdünnt alsdann auf etwa 0,11% SO_2. Nach Raschig ändert sich sogar eine $^1/_{20}$ n-SO_2-lösung (0,16% SO_2) während etwa 10 Minuten nicht, selbst wenn die Proben mit der Pipette entnommen werden. Lösungen von der doppelten Stärke bewahrt man, nach demselben Autor, in einem mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben auf. Durch die eine Durchbohrung geht ein gerades Glasrohr, das oben bis eben über den Stopfen und unten bis in die Nähe des Bodens reicht; die Weite und Länge dieses Rohres sind so gewählt, daß das lange Ausflußrohr einer Pipette eben hindurch geht und daß die Spitze der Pipette unter dem unteren Ende des Rohres hervortritt. Während des Nichtgebrauches ruht die Pipette in dem Glasrohr. Die zweite Durchbohrung des Stopfens trägt ein zweimal rechtwinklig gebogenes enges Glasrohr, welches die äußere Luft mit dem inneren Raume über der Flüssigkeit in Verbindung setzt.

Da die beschriebene Arbeitsweise verlangt, daß die schweflige Säure aus der Bürette ausfließt, so benutzt man zweckmäßig eine Bürette mit unterem Zuflußrohr, durch welches man die Säure aus einer höher gestellten Flasche in die Bürette aufsteigen läßt. Man mißt 25 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung in eine Porzellanschale, verdünnt mit luftfreiem Wasser und fügt, um eine geringe Verdunstung des Jods zu verhindern, noch etwas Jodkaliumlösung hinzu. Alsdann läßt man die Ausflußspitze der Bürette in die Jodlösung ein-

tauchen und die schweflige Säure zufließen, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist, fügt Stärkelösung hinzu und titriert unter gelindem Umschwenken bis zur Entfärbung.

Volhard empfiehlt, schweflige Säure zufließen zu lassen, bis die Lösung eben entfärbt ist, und danach mit der $^1/_{10}$ n-Jodlösung aus einer kleinen Bürette, unter Zusatz von Stärkelösung, bis auf blau zu titrieren. Dieses Verfahren ist insofern genauer, als man beim Verschwinden einer Färbung keinen Anhaltspunkt dafür hat, ob nicht zu viel Reagens zugesetzt wurde, während man beim Auftreten einer Färbung in deren Intensität einen Maßstab für den zugesetzten Überschuß hat. Welches der beiden Verfahren man wählt, ist Sache der Übung.

Nach Gleichung (1) S. 518 entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung (von welcher 1000 ccm 12,692 g J enthalten) 0,003203 g SO_2.

Bestimmung des Schwefeldioxyds in Gasgemischen.

F. Reich hat hierzu einen einfachen Apparat angegeben, den Fig. 40 in der von G. Lunge modifizierten Form darstellt. Die Absorptionsflasche *A* hat etwa 200 ccm, die mit Wasser fast vollgefüllte Aspiratorflasche *B* 1 Liter Inhalt. Man füllt in *A* etwa 50 ccm Wasser, fügt etwas Stärkelösung und so viel Jodlösung hinzu, daß sich das Wasser intensiv blau färbt. Den Kork *C* steckt man in eine Öffnung in der Wand des Raumes, aus welchem die Gase abgesogen werden sollen.

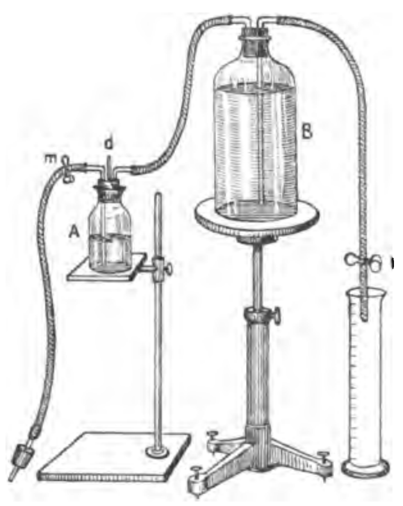


Fig. 40.

Um zu prüfen, ob der

Apparat dicht ist, schließt man *m* und öffnet *i*, wobei nur kurze Zeit Wasser ausfließen darf, wonach *i* wieder geschlossen wird. Alsdann muß der Gummischlauch *b* und das Rohr *a* mit dem Gasgemisch gefüllt werden; hierzu öffnet man *m* ganz und danach *i* so weit, daß das Gas in einzelnen Blasen durch die blaue Lösung streicht, und schließt *i*, sobald die Lösung entfärbt ist.

Durch die mit dem Glasstab *d* verschlossene Durchbohrung des Stopfens bringt man nun genau 10 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung in die Flasche *A*, setzt *d* wieder ein und öffnet vorsichtig *i*, bis das Gas die Lösung im Rohre *a* bis zum unteren Ende herabgedrückt hat. Das hierbei ausfließende Wasser wird nicht im Meßzylinder aufgefangen. Von da ab jedoch fängt man das Wasser im Zylinder auf, während man die Flasche *A* umschwenkt, bis ihr Inhalt eben entfärbt ist. In diesem Augenblick schließt man *i* und liest dann das Volum des ausgelaufenen Wassers ab.

Da 10 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung 0,12692 g J enthalten (S. 452), so ergibt sich die absolute Gewichtsmenge des oxydierten SO_2 mit Hilfe der Gleichung (1) S. 518 aus der Proportion:

$$\underset{2\,.\,J}{2\,.\,126{,}92} : \underset{SO_2}{64{,}07} = \underset{10\text{ ccm }^1/_{10}\text{ n-J}}{0{,}12692} : x, \text{ woraus } x = 0{,}03203\text{ g } SO_2.$$

Zur Umrechnung in Volum dient die Proportion:

$$\underset{\text{g } SO_2}{0{,}002861} : \underset{\text{ccm}}{1} = 0{,}03203 : x, \text{ woraus } x = 11{,}19 \text{ ccm } SO_2.$$

Bei Anwendung von 10 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung beträgt also nach erfolgter Entfärbung das oxydierte SO_2 stets 11,19 ccm[1]).

Der Prozentgehalt des untersuchten Gasgemenges ergibt sich nun, wie folgt. Das Volum V des ausgeflossenen Wassers

1) Die Zahl 0,002861 als Gewicht eines Kubikzentimeters SO_2 in Gramm ist den „Physikalisch-chemischen Tabellen" von Landolt-Börnstein, 3. Aufl. (1905) entnommen. Andere benutzen die Zahl 11,03 anstatt 11,19.

ist gleich dem Volum des von SO_2 befreiten Gasgemenges; das Gesamtvolum des untersuchten Gasgemenges beträgt demnach (V + 11,19) ccm, und der Prozentgehalt ergibt sich aus der Proportion (V + 11,19) : 11,19 = 100 : x, woraus $x = \frac{1119}{V + 11{,}19}\%$ SO_2.

In dieser Rechnung bedeutet V das Volum des Gasrestes gemessen bei dem herrschenden Barometerstand und der Temperatur des Gases, während 11,19 ein auf 0° und 760 mm Druck reduziertes Volum bedeutet. Wird größere Genauigkeit verlangt, so muß V auf 0° und 760 mm reduziert werden.

Die jodometrische Bestimmung des Schwefeldioxyds ist nicht anwendbar, wenn das Gasgemisch größere Mengen von Stickstoffsäuren enthält, wie z. B. die aus den Schwefelsäurekammern austretenden Gase; denn diese Beimengungen machen aus dem Jodkalium der Jodlösung Jod frei, so daß man zu wenig SO_2 finden würde. In diesem Falle muß das SO_2 gewichtsanalytisch bestimmt werden. Zur Untersuchung der Röstgase ist die Reichsche Methode jedoch sehr geeignet.

Bestimmung der Sulfite. Mit der jodometrischen Bestimmung der Sulfite ist die Frage verknüpft: kann man schweflige Säure oder Schwefeldioxyd in der Weise bestimmen, daß man die Lösung oder das Gas mit überschüssiger Lösung von Natriumhydrocarbonat zusammenbringt und alsdann entweder direkt mit Jodlösung titriert oder aber einen Überschuß von Jodlösung hinzufügt und diesen mit Thiosulfat zurücktitriert. Diese früher vielfach gebräuchliche Methode leidet in beiderlei Form an Fehlern. O. Ruff und W. Jeroch [1]) haben festgestellt, daß man bei der direkten Titration der alkalischen Sulfitlösung zu wenig schweflige Säure findet, weil ein Teil derselben durch den Luftsauerstoff zu Schwefelsäure oxydiert wird, und zwar wird diese Oxydation durch die Gegenwart der kataly-

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. 38, I, 409 (1905).

tisch wirkenden Jodionen begünstigt. Bei der Resttitration kommt auch noch der S. 513 erörterte prinzipielle Fehler in betracht, der bei der Titration einer alkalischen Jodlösung mit Thiosulfat unvermeidlich ist, nämlich die Bildung von Hypojodit, derzufolge zu wenig überschüssiges Jod, somit zuviel schweflige Säure gefunden wird. Diese beiden Fehler können sich allerdings bei der Resttitration unter günstigen Umständen gegenseitig aufheben. Es sollte daher als Regel gelten, Jod nicht in natriumhydrocarbonathaltiger Lösung mit Thiosulfat, und Sulfit nicht in natriumhydrocarbonathaltiger Lösung mit Jod zu titrieren. Sollte aber der letztgenannte Fall unvermeidlich sein, so muß die katalytische Wirkung der Jodionen durch Zusatz von Mannit verringert werden. Siehe hierüber die Arbeit der genannten Autoren.

Man titriert nun lösliche Sulfite, indem man das Salz in ausgekochtem und unter Luftabschluß erkaltetem Wasser löst, die Lösung in die Bürette füllt und in 25 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, die mit Schwefelsäure oder Salzsäure schwach angesäuert ist, bis zur schwachen Gelbfärbung, und dann auf Zusatz von Stärkelösung bis zur Entfärbung fließen läßt. Nach der Gleichung:

$$\underbrace{(\underbrace{Na_2SO_3}_{126,07}+7H_2O)}_{252,21}+\underset{2.126,92}{2J}+H_2O=Na_2SO_4+2HJ+7H_2O$$

entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung (= 0,012692 g J) $\frac{0,012607\text{ g}}{2}$ Na_2SO_3 oder $\frac{0,025221}{2}$ g ($Na_2SO_3 + 7\,H_2O$); 25 ccm Jodlösung entsprechen also 0,1576 g Na_2SO_3. Diese Menge Sulfit müßte man in 50 ccm Wasser lösen, um nur eine Bürettenfüllung zu verbrauchen; man wägt aber besser etwa 0,5 g (genau gewogen) und stellt daraus genau 100 ccm Lösung her, um Vorrat für Kontrolltitrationen zu haben. Da, wie aus der obigen Gleichung ersichtlich, das Molekular-

gewicht des krystallisierten Natriumsulfits fast genau doppelt so groß ist wie das des wasserfreien Salzes, so nimmt man vom krystallisierten auch etwa die doppelte Einwage.

Unlösliche Sulfite müssen durch Kochen mit Sodalösung in lösliches Natriumsulfit umgewandelt werden. Um die vom unlöslichen Metallcarbonat abfiltrierte Lösung zu neutralisieren, rötet man sie mit Phenolphthalein und setzt Salzsäure hinzu, bis die Färbung verschwunden ist. Es ist dann das überschüssige Natriumcarbonat in Hydrocarbonat umgewandelt; fügt man nun eine der schon verbrauchten Säuremenge gleiche Menge Salzsäure hinzu, so wird das Natriumhydrocarbonat in Chlornatrium übergeführt, und die Sulfitlösung kann in die Bürette gefüllt werden, wie vorhin beschrieben.

Enthält eine Lösung neben schwefliger Säure oder Sulfit Substanzen, die auf Jod einwirken, so muß die schweflige Säure zunächst durch Destillation abgeschieden werden, z. B. bei der Untersuchung von Abwässern der Cellulosefabriken. Zucker und Fettsäuren sind ohne schädlichen Einfluß, dagegen macht die Gegenwart von Phenolen, Gallus- und Gerbsäure die Titration unsicher. Solche Lösungen destilliert man auf Zusatz von Phosphorsäure und fängt das Schwefeldioxyd in einer gemessenen Menge $^1/_{10}$ n-Jodlösung auf. Während der Operation leitet man einen mäßigen Strom von Kohlendioxyd durch den Apparat und titriert das nicht verbrauchte Jod schließlich mit Thiosulfat zurück.

Allein auch diese Methode ist nicht anwendbar, wenn das Untersuchungsobjekt flüchtige Substanzen enthält, welche infolge von Oxydation oder Addition Jod verbrauchen, wie dieses bei Dörrobst und Hackfleisch der Fall ist. Für solche Untersuchungen haben Th. Schumacher und E. Feder[1]) eine Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, die bei der Destillation entwickelten Gase und Dämpfe in

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 10, 649 (1905).



eine Lösung von Kaliumjodat zu leiten, aus welcher schweflige Säure Jod ausscheidet nach der Gleichung:

$$2\,KJO_3 + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = K_2SO_4 + 4\,H_2SO_4 + 2\,J.$$

Man titriert jedoch nicht das freie Jod, weil dieses ja, wie schon erwähnt, zum Teil von den flüchtigen organischen Substanzen verbraucht wird, sondern man bestimmt das übrig gebliebene Kaliumjodat; der Gehalt der vorgelegten Jodatlösung muß daher bekannt sein. Die genannten Autoren haben auch festgestellt, daß eine Oxydation von schwefliger Säure durch das bei der obigen Reaktion frei werdende Jod nicht stattfindet, wenigstens nicht in erheblichem Maße, wenn Kaliumjodat im Überschuß vorhanden ist. Nach beendigter Destillation wird das frei gewordene Jod durch Kochen verflüchtigt und der Jodatüberschuß titriert.

Ausführung. Der doppelt durchbohrte Stopfen eines Destillierkolbens von etwa 400 ccm Inhalt trägt einen kleinen Scheidetrichter und ein mit Kugel versehenes Ableitungsrohr, welches mit einem Liebigschen Kühler verbunden ist. Das Rohr des Kühlers taucht in die in einem Kolben enthaltene Kaliumjodatlösung.

In diesen Kolben bringt man 20 bis 250 ccm $^1/_{10}$ n-Kaliumjodatlösung, je nach der Menge der schwefligen Säure; sind größere Mengen (0,15 bis 0,5 g SO_2) zu bestimmen, so verbindet man, um Verluste zu vermeiden, diesen Kolben noch mit einem zweiten, mit wenig Jodatlösung beschickten Kolben. Man bringt 100 bis 150 ccm Wasser in den Destillierkolben, befreit es durch Auskochen bei geöffnetem Kolben von Luft, setzt den Apparat zusammen und füllt ihn durch den Scheidetrichter hindurch mit Kohlendioxyd. Dann erst bringt man die abgewogene Menge Substanz (Dörrobst usw.) in den Kolben, setzt den Stopfen auf und gießt durch den Scheidetrichter 10 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,154) hinzu; nachdem man den Scheidetrichter wieder mit dem CO_2-Entwickler verbunden hat, leitet man bis zum Ende der Operation Kohlendioxyd in

so langsamem Strome hindurch, daß etwa eine Blase in der Sekunde durch eine zwischen geschaltete Waschflasche geht. Man erhitzt mit kleiner Flamme zum Sieden, erhält eine Viertelstunde in schwachem und danach noch kurze Zeit in stärkerem Sieden. Alsdann werden die Vorlagen abgenommen und der (vereinigte) Inhalt gekocht, bis alles Jod ausgetrieben ist, wonach das Kochen der farblosen Lösung noch 5 bis 10 Minuten fortgesetzt wird.

Die Titration und Berechnung ergibt sich aus folgendem. Nehmen wir der Einfachheit halber an, es würde mit $^1/_{10}$ n-KJO_3 und $^1/_{10}$ n-Thiosulfat gearbeitet, und berechnen zunächst den Gehalt einer $^1/_{10}$ n-KJO_3-lösung.

1 Liter $^1/_{10}$ n-KJO_3 muß so viel Salz enthalten, daß die nach der Gleichung:

$$\underset{214{,}02}{KJO_3} + 5\,KJ + 3\,H_2SO_4 = \underset{6\,.\,126{,}92}{6\,J} + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O \quad (1)$$

(d. h. beim Versetzen der KJO_3-lösung mit überschüssigem KJ und mit Säure) frei werdende Jodmenge (6 J) gleich ist der Jodmenge in einem Liter $^1/_{10}$ n-Jodlösung. Diese beträgt aber 12,692 g J. Aus der Gleichung ergibt sich daher die Proportion:

$$\overset{J}{6\,.\,126{,}92} : \overset{KJO_3}{214{,}02} = 12{,}692 : x\text{, woraus } x = \frac{21{,}402}{6},$$

d. h. 1 Liter $^1/_{10}$ n-KJO-lösung enthält $\frac{21{,}402}{6}$ g KJO_3 (2).

Ein beliebiges Volum V dieser Lösung erfordert also (nach dem Versetzen mit Jodkalium und Säure) V ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung, die ja einer $^1/_{10}$ n-Jodlösung gleichwertig ist.

Bringt man daher V ccm dieser KJO_3-lösung in die Vorlage und verbraucht zum Schluß (nach Vertreibung des frei gewordenen Jods) V′ ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat (nach dem Versetzen mit KJ und H_2SO_4), so sind (V — V′) ccm KJO_3-lösung, die (V — V′) $\frac{0{,}021402}{6}$ g KJO_3 enthalten (s. oben (2)), von der SO_2 verbraucht worden.

Dann ergibt sich aus der Gleichung:

$$\underset{2\,.\,214{,}02}{2\,KJO_3} + \underset{5\,.\,64{,}07}{5\,SO_2} + 4\,H_2O = 2\,J + K_2SO_4 + H_2SO_4$$

die Proportion:

$$\underset{2\,.\,214{,}02}{g\ KJO_3} : \underset{5\,.\,64{,}07}{g\ SO_2} = (V - V')\,\frac{0{,}021402}{6} : x,$$

$$\text{woraus } x = 0{,}002669\,(V - V')\ g\ SO_2.$$

Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Diese Bestimmung hat zuerst Dupasquier mit einer Jodlösung ausgeführt und dadurch die Grundlage zur Jodometrie gelegt (vgl. S. 449). Beim Vermischen der Lösungen von Jod und Schwefelwasserstoff verschwindet die braune Färbung der Jodlösung, weil das Jod in Jodwasserstoff übergeführt wird; der Schwefel scheidet sich in milchiger Form ab:

$$H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S. \qquad (1)$$

Daß die Lösung stärker sauer geworden ist, zeigt ein Versuch mit blauem Lackmuspapier, welches von dem ursprünglichen Schwefelwasserstoffwasser nur schwach, nach dem Zusatz der Jodlösung aber stark gerötet wird. Die Schwefelwasserstofflösung ist eine sehr schwache Säure, sie besitzt nach der Ionentheorie eine nur geringe Wasserstoffionenkonzentration, weil nur ein geringer Teil H_2S in die Ionen $H^{\cdot}$ und S'' zerfallen ist nach dem Schema:

$$H_2S \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + S''. \qquad (2)$$

Schreibt man nun die Gleichung (1) in Ionenform und setzt nur den dissoziierten Teil des H_2S ein:

$$2\,H^{\cdot} + S'' + 2\,J = 2\,H^{\cdot} + 2\,J' + S,$$

so kommt wohl die Übertragung der zwei negativen Elektrizitätsladungen des S''-ions auf das stärker elektroaffine Jod zum Ausdruck, aber die Konzentration des Wasser-

stoffions hat keine Änderung erlitten; die tatsächlich vorhandene Zunahme des Säuregrades der Lösung kommt also nicht zum Ausdruck. Diese Zunahme erklärt sich aber in folgender Weise; wenn nach dem Verschwinden des Schwefelions, S″, durch seinen Übergang in den elektrisch neutralen Zustand, S, das durch Gleichung (2) dargestellte Gleichgewicht gestört ist, so zerfallen weitere Anteile des undissoziierten H_2S in Ionen, die Konzentration des H·-ions nimmt also zu, die Lösung wird saurer.

Will man diese Erklärung nicht gelten lassen, so muß man das Auftreten von Säure (Wasserstoffion) dadurch erklären, daß man annimmt, der nicht dissoziierte Schwefelwasserstoff wirkt auf das in der Jodlösung (Jod-Jodkalium) angenommene Trijodion, J_3', ein nach dem Schema:

$$3\,H_2S + 3K^{\cdot} + 3(J_3)' = 6\,H^{\cdot} + 6\,J' + 3\,S + 3\,K^{\cdot} + 3\,J'.$$

Die Titration scheint am einfachsten in der Weise möglich, daß man die Jodlösung zu dem mit Stärkelösung versetzten Schwefelwasserstoffwasser bis zur Blaufärbung zufließen läßt; die milchige Trübung der Flüssigkeit stört die Endreaktion nicht. Allein diese direkte Titration gibt, wie u. a. O. Brunck [1]) gezeigt hat, unter allen Umständen zu niedrige Resultate. Die Ursache hierfür ist zum Teil die Flüchtigkeit des Gases; störender wirkt aber noch die Eigenschaft der Jodionen (aus dem durch die Reaktion gebildeten Jodwasserstoff und aus dem Jodkalium der Jodlösung), die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch den Luftsauerstoff zu begünstigen. Diese katalytische Wirkung der Jodionen, die bei der Titration der schwefligen Säure schon beobachtet worden war (vgl. S. 523), hat Brunck auch bei der Titration des Schwefelwasserstoffs festgestellt.

Verfährt man, anstatt direkt zu titrieren, nach der Restmethode, indem man das Schwefelwasserstoffwasser aus einer Pipette in ein abgemessenes, einen Überschuß

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 45, 541 (1906), s. daselbst auch weitere Literaturangaben.

von Jod enthaltendes Volum Jodlösung auf einmal fließen läßt und danach den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurücktitriert, so kommt es vor, daß, wenn das Schwefelwasserstoffwasser ziemlich konzentriert und die Jodlösung $^1/_{10}$ normal ist, der in großer Menge ausgeschiedene Schwefel einen Teil des Jods einschließt, was einen größeren Verbrauch von Jod und somit ein zu hohes Resultat zur Folge hat. Dieser Fehler läßt sich vermeiden, indem man das Schwefelwasserstoffwasser und die Jodlösung mit luftfreiem Wasser verdünnt (vgl. auch S. 536).

Auch die beim direkten Titrieren leicht vorkommenden Fehler lassen sich nach dem Verfahren von R. Fresenius[1]) vermeiden. Im folgenden werden zwei Methoden beschrieben, die nach Bruncks Versuchen zu denselben Resultaten führen wie die Gewichtsanalyse.

1. Bestimmung durch direktes Titrieren nach R. Fresenius.

Von einem konzentrierten Schwefelwasserstoffwasser entnimmt man mit der Pipette 20 ccm. Da durch Aufsaugen Verlust durch Verflüchtigung entstehen würde, läßt man das Wasser aus einem Heber, dessen langer Schenkel unten aufwärts gebogen und durch ein Stück Gummischlauch mit der Pipette verbunden werden kann, durch Öffnen eines Quetschhahnes in die Pipette aufsteigen. Man entleert die Pipette in einen 500 ccm-Kolben, der schon bis zur Hälfte mit luftfreiem Wasser gefüllt war, füllt bis zur Marke auf und mischt. Von dieser Lösung können alsdann 25 ccm (= 1 ccm der konzentrierten Lösung) auf gewöhnliche Weise mit der Pipette entnommen werden. Diese titriert man, nach Zusatz von etwas Stärkelösung, direkt mit $^1/_{100}$ normaler Jodlösung bis auf blau. Das verbrauchte Volum Jodlösung ist aus den oben erwähnten Ursachen (Verdunstung, Oxydation) zu klein. Man läßt nun aus der Bürette dieses Volum Jodlösung V in ein Becherglas fließen,

1) Quant. Analyse, 6. Aufl., I., 502 (1875).

gibt aus der Pipette, unter Umschwenken, 25 ccm des verdünnten Schwefelwasserstoffwassers auf einmal hinzu und titriert, nach Zusatz von Stärke, mit der Jodlösung aus der Bürette bis auf blau, wobei noch v ccm Jod verbraucht werden. Wenn hierbei viel mehr als 1 ccm Jodlösung mehr verbraucht wird als beim ersten Versuch, so wiederholt man die zweite Titration in der Weise, daß man etwas mehr als V ccm Jodlösung für die zweite Titration abmißt. Die ganze Arbeitsweise hat den Zweck, den größten Teil des Schwefelwasserstoffs möglichst schnell durch Jod zu oxydieren, so daß die erwähnten Fehlerquellen, die ja noch vorhanden sind, auf ein Minimum reduziert werden.

Beim Arbeiten mit so verdünnter Jodlösung wird immer ein kleines, aber meßbares Volum Jodlösung verbraucht, um reines, mit Stärke versetztes Wasser zu bläuen. Fresenius empfiehlt daher, ein dem angewandten Volum Schwefelwasserstoffwasser gleiches Volum reinen Wassers mit der angewandten Menge Stärke zu versetzen und bis zur Bläuung zu titrieren; das hierbei verbrauchte Volum Jodlösung (etwa 0,1 ccm) muß von dem beim Versuche verbrauchten abgezogen werden.

Nach der Gleichung:

$$\underset{34{,}09}{H_2S} + \underset{2\,.\,126{,}92}{2\,J} = 2\,HJ + S$$

und nach dem Gehalt der $^1/_{100}$ n-Jodlösung (1 ccm $= \frac{126{,}92}{100\,.\,1000}$ g J) besteht die Proportion:

$$\overset{g\ J}{2\,.\,126{,}92} : \overset{g\ H_2S}{34{,}09} = \frac{126{,}92}{100\,.\,1000} : x,\ \text{woraus}\ x = 0{,}0001704\ g;$$

1 ccm $^1/_{100}$ n-Jodlösung entspricht demnach 0,0001704 g H_2S.

2. **Bestimmung des H_2S durch Rücktitrieren.** — Man läßt, wie bei 1., 25 ccm des verdünnten Schwefelwasserstoffwassers (aus dem 500 ccm-Kolben) aus der

Pipette in 20 ccm $^1/_{100}$ n-Jodlösung unter Umschwenken einfließen, wonach die Mischung gefärbt bleiben muß; sollte sie farblos werden, so muß man mehr Jodlösung anwenden. Das überschüssige Jod wird durch Thiosulfat, welches auf die Jodlösung eingestellt ist, gegen Ende unter Zusatz von Stärke, bis zum Verschwinden der blauen Färbung zurücktitriert. Entspricht 1 ccm Thiosulfat genau 1 ccm Jodlösung, so wird die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Thiosulfat einfach von den 20 ccm Jodlösung abgezogen; der Rest, mit 0,0001704 multipliziert, ergibt das Gewicht H_2S, wie unter 1. Entspricht 1 ccm Thiosulfat nicht genau 1 ccm, sondern z. B. 1,02 ccm Jodlösung, so sind die Kubikzentimeter Thiosulfat vorher mit dieser Zahl zu multiplizieren.

Ist das Schwefelwasserstoffwasser sehr konzentriert, so kann man, um Verflüchtigung zu vermeiden, eine wie S. 530 abgemessene Menge, z. B. 20 ccm, in 25 ccm einer 5prozentigen, mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung von Natriumhydrocarbonat, die vorher in den 500 ccm-Kolben eingefüllt waren, einfließen lassen. Von der mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllten Lösung läßt man mit der Pipette 25 ccm in 20 ccm $^1/_{100}$ n-Jodlösung einfließen, säuert mit Salzsäure schwach an und titriert den Jodüberschuß mit Thiosulfat, wie unter 2. beschrieben, zurück.

Warum Jod in Gegenwart von Natriumhydrocarbonat mit Thiosulfat nicht titriert werden darf, wurde S. 512 erklärt. Säuert man jedoch, wie angegeben, vor dem Titrieren schwach an, so sind die Resultate ebenso genau wie die anderen. Es ist also bequem, daß man größere Mengen von Schwefelwasserstoff, die in wässeriger Lösung der Verflüchtigung ausgesetzt sind, in alkalische Sulfidlösung überführen, und diese nach dem Verdünnen und Ansäuern, wie beschrieben, titrieren kann.

Lösliche Sulfide auf diese Weise auf ihren Sulfidgehalt zu titrieren, führt indes selten zu einem genauen Resultat, weil die Lösungen von Alkalisulfiden fast immer infolge von Oxydation Thiosulfat enthalten, welches mittitriert

wird, wodurch der Sulfidgehalt zu hoch ausfällt. Die Bestimmung von Sulfid neben Thiosulfat wird weiter unten beschrieben.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwässern. — Nach dem S. 530 beschriebenen Verfahren von Fresenius säuert man 250 bis 1000 ccm Wasser (je nach dem Gehalt an H_2S) schwach mit Essigsäure an, versetzt mit Stärkelösung und titriert mit $^1/_{100}$ n-Jodlösung bis zur Blaufärbung. Danach bringt man ein dem verbrauchten Volum gleiches Volum Jodlösung in einen Kolben, läßt dieselbe Menge Mineralwasser, wie beim ersten Versuch hinzufließen, versetzt mit Essigsäure und Stärkelösung und titriert mit Jodlösung wieder bis zur Blaufärbung. Die gesamte beim zweiten Versuch verbrauchte Jodmenge wird nach S. 531 auf H_2S umgerechnet. Die dort empfohlene Korrektion ist wegen der großen Flüssigkeitsmengen in diesem Falle unerläßlich.

Da die meisten Schwefelwasserstoff enthaltenden Mineralwasser alkalisch sind, so drückt die gefundene Menge H_2S die Summe des freien und des als Alkalihydrosulfid gebundenen Schwefelwasserstoffs aus. (In einer Lösung, die freien H_2S neben Sulfid enthält, kann dieses nur in der Form von Hydrosulfid vorkommen.) **Zur Bestimmung des freien neben dem gebundenen Schwefelwasserstoff** leitet man so lange (durch Kalilauge gewaschenes) Wasserstoffgas durch das in einem mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Kolben enthaltene Wasser, bis das austretende Gas eine kleine Menge von mit Jod schwach blau gefärbter Stärkelösung nicht mehr entfärbt. Danach wird das Wasser, wie vorhin beschrieben, angesäuert und mit Jod titriert, wodurch man die Menge des als Hydrosulfid vorhandenen H_2S erfährt. Die Menge des freien H_2S ergibt sich aus der Differenz der beiden Bestimmungen (s. auch S. 544).

Das von Fresenius vorgeschriebene Ansäuern der Flüssigkeiten ist nach Brunck (S. 530) nicht nötig. Sowohl Schwefelwasserstoff als auch Sulfid läßt sich auch in nicht

angesäuerter Lösung direkt mit Jod titrieren. Übrigens wird die Lösung von Schwefelwasserstoff und die von Hydrosulfid schon infolge der Reaktion sauer (s. die folgende Methode).

Bestimmung des Sulfidschwefels in den Sulfiden.

Man hat zu unterscheiden: 1. Sulfide, die durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure nicht zersetzt werden; 2. Sulfide, die ihren Sulfidschwefel bei dieser Behandlung in Form von Schwefelwasserstoff abgeben.

1. In den unzersetzbaren Sulfiden wird der Gesamtschwefel auf gewichtsanalytischem Wege nach verschiedenen Methoden bestimmt. Handelt es sich um Ermittelung des Sulfidschwefels neben dem gewöhnlich vorhandenen Sulfatschwefel (Gyps, Schwerspat), so behandelt man die Substanz nach Harding mit aus Zinn und Säure entwickeltem nascierendem Wasserstoff, indem man nach F. P. Treadwell[1]) in folgender Weise verfährt (Fig. 41). Man bringt auf den Boden eines 20 cm langen und 2,5 ccm weiten Glasrohres eine 0,5 cm hohe Schicht von feinem Zinnpulver, hierauf die Substanz in Stanniol verpackt, dann eine 6 cm hohe Schicht von reinstem, wie Schrot granuliertem Zinn. Alsdann leitet man durch das Rohr E 3 bis 5 Minuten lang Wasserstoff, schließt den Hahn und verbindet das Entwicklungsgefäß mit dem kleinen, 2 bis 3 ccm Wasser enthaltenden Peligotrohr P und dem Absorptionsgefäß V, an welches man bei größeren H_2S-mengen noch ein Peligotrohr R anschließt (über die Füllung s. weiter unten). Durch den Trichter T wird konzentrierte Salzsäure gegossen, bis die Zinnschicht höchstens bis zur Hälfte damit bedeckt ist, und sofort erwärmt. Die Zinnkapsel löst sich schnell auf, so daß man die Substanz in der Säure schwimmen sieht, und nach 10 bis 20 Minuten erscheint die Säure klar. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis in dem Einleitungsrohr der Vorlage V keine Gelbfärbung mehr zu sehen ist. Dann

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. 25, II, 2377 (1892).

gießt man noch Säure hinzu, bis die Zinnschicht völlig bedeckt ist, setzt das Erhitzen $^1/_2$ Stunde lang fort und leitet gleichzeitig einen Wasserstoffstrom hindurch. Vorher hat man die Flüssigkeit im Rohre P zum Sieden erhitzt, um den darin absorbierten Schwefelwasserstoff auszutreiben, während etwa mit übergerissenes Stannochlorid zurückbleibt.

Treadwell hat gefunden, daß bei Arsen und Antimon enthaltenden Substanzen viel Arsen- und Antimonwasser-

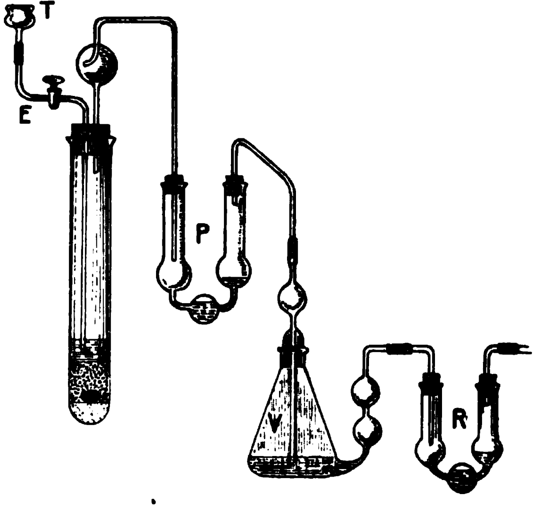


Fig. 41.

stoff entwickelt wird. Bei der Analyse solcher Substanzen müssen die Vorlagen mit 3 prozentigem (schwefelsäurefreiem!) Wasserstoffsuperoxyd, das mit $^1/_3$ Volum Ammoniak vermischt ist, beschickt werden, und die Schwefelbestimmung geschieht dann auf gewichtsanalytischem Wege (Verjagen des freien Ammoniaks, Eindampfen auf Zusatz von Salzsäure, Lösen und Fällen mit Chlorbaryum). Bei arsen- und antimonfreien Substanzen kann man in die Vorlage V auch 50 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung einfüllen, die man mit einer größeren Menge Wasser verdünnt. Um Verlust durch verdampftes Jod zu vermeiden, gibt man in das Peligotrohr

R ein gemessenes Volum (etwa 10 ccm) $^1/_{10}$ n-Thiosulfat. Nach beendigter Operation mischt man den Inhalt der beiden Vorlagen und titriert sofort das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat zurück. Beträgt das Gesamtvolum Thiosulfat C ccm, so entsprechen (50 — C) ccm Jodlösung der entwickelten Menge H_2S. Ist viel Schwefelwasserstoff entwickelt worden, so kann ein Teil Jod vom ausgeschiedenen Schwefel eingehüllt und dadurch der Einwirkung des Thiosulfates entzogen werden (vgl. S. 530). In einem solchen Falle empfiehlt Treadwell den zusammengeballten Schwefel, nach der Titration mit Thiosulfat, mit einem Glasstab in einen kleinen Stöpselzylinder zu bringen und auf Zusatz von einigen Kubikzentimetern Schwefelkohlenstoff zu schütteln. Hierdurch wird das Jod aufgelöst und kann unter Schütteln mit Thiosulfat titriert werden, dessen Menge zur Hauptmenge Thiosulfat addiert wird.

2. Die durch verdünnte Säuren zersetzbaren Sulfide (Blenden, Galmeï, Schwefelantimon, Hüttenprodukte wie schwefelhaltiges Eisen und seine Legierungen, Aluminium usw., und namentlich die Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden) geben ihren Sulfidschwefel leicht in Form von Schwefelwasserstoff ab; jedoch sind einige Vorsichtsmaßregeln erforderlich. Enthalten z. B. Blenden Eisenoxyd, so wird das durch die Säure gebildete Ferrisalz vom Schwefelwasserstoff zu Ferrosalz reduziert, unter Abscheidung von Schwefel, der für die Bestimmung verloren ist. Diesen Verlust vermeidet man durch Zusatz von etwas metallischem Zink zur Erzprobe oder besser, indem man die Salzsäure mit Stannochlorid vermischt; da das Ferrisalz unter diesen Umständen durch die zugesetzten Reduktionsmittel reduziert wird, so geht kein Schwefelwasserstoff verloren.

Bei der Zersetzung von kohlenstoffhaltigem Eisen wird ein Teil des Schwefels in flüchtige organische Verbindungen übergeführt, die erst beim Durchleiten der Gase durch eine glühende Glasröhre wieder in Schwefelwasserstoff umgewandelt werden[1]).

1) Vgl. A. Classen, Ausgew. Meth. I, 520.

Enthält die Substanz Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, deren Sulfide nicht durch die Säure zersetzt werden (Cu, As), so können auch diese einen Teil des Schwefelwasserstoffs zurückhalten; solche Substanzen sind nach der Zinnmethode (S. 534) zu behandeln (s. auch Nachträge).

Allgemeine Regel ist, vor der Zersetzung die Apparate mit reinem Wasserstoff (oder CO_2) zu füllen und mit diesem Gas auch die letzten Anteile Schwefelwasserstoff in die Absorptionsapparate überzutreiben; hierdurch wird die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch den Luftsauerstoff vermieden [1]).



Fig. 42.

Als allgemein anwendbar hat sich der von A. Classen vor vielen Jahren empfohlene Apparat Fig. 42 bewährt, der sich auch zur Entwicklung anderer Gase, CO_2 usw., eignet. Der aufgesetzte Kühler verhindert, daß Säuredämpfe übergehen und Flüssigkeit von den Dämpfen mitgenommen wird; der Apparat ist billiger und weniger zerbrechlich als der Corleis-Apparat.

Zu den durch verdünnte Säuren leicht zersetzbaren

1) Selbstredend müssen die Gase frei von H_2S sein; Waschmittel sind eine Lösung von Kaliumpermanganat, Bimssteinstückchen, die mit Kupfervitriollösung getränkt und danach geglüht werden; für H auch eine Lösung von Bleiacetat in überschüssiger Natronlauge.

Sulfiden gehören auch die wasserlöslichen, also die Sulfide der Alkalien und der alkalischen Erden. Dieses sind selten reine Monosulfide, sie enthalten in der Regel infolge von Oxydation an der Luft, Polysulfid, Sulfit, Thiosulfat und Sulfat.

Bestimmung von freiem Schwefelwasserstoff, Hydrosulfid und Monosulfid in den Gemengen dieser Verbindungen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natronlauge können sich folgende Mischungen oder reine Verbindungen bilden.

1. $Na_2S + NaOH$, wenn nicht genügend H_2S eingeleitet wird.
2. Na_2S, wenn die Gasmenge gerade hinreicht, um alles NaOH umzuwandeln.
3. $Na_2S + NaHS$, wenn mehr Gas eingeleitet wird, aber nicht genügend, um alles Na_2S in NaHS überzuführen.
4. NaHS, wenn die Menge H_2S zur Bildung dieser Verbindung gerade hinreicht.
5. $NaHS + H_2S$, wenn H_2S bis zur vollständigen Sättigung und noch darüber hinaus eingeleitet wird.

Ein Gemisch von NaOH, Na_2S und NaHS ist unmöglich.

Das Gemisch 1. kann in der Praxis vorkommen. Das reine Na_2S (2. Fall) wird nur für Analysenzwecke (Elektroanalyse) rein dargestellt. Das Gemisch 3 entsteht, wenn man, behufs Darstellung von Na_2S (2.) nach dem bekannten Verfahren, das Gemisch 5 mit einer Menge NaOH mischt, die der angewandten Menge NaOH gleich ist, wobei die Umsetzung:

$$NaHS + NaOH = Na_2S + H_2O$$

stattfindet, wobei aber der überschüssige H_2S mit einem Teil Na_2S wieder NaHS bildet:

$$Na_2S + H_2S = 2\,NaHS.$$

Reines NaHS wird erhalten, wenn man durch das Gemisch mehrere Stunden lang reines Wasserstoffgas hindurchleitet, bis der freie Schwefelwasserstoff verjagt ist, und dann erst eine der angewandten Menge NaOH gleiche Menge davon

hinzufügt[1]). P. Dobriner und W. Schranz[2]) haben das folgende einfache Verfahren zur Analyse der in der Technik vorkommenden Sulfidgemenge angegeben[3]).

1. Natriummonosulfid neben Natriumhydrosulfid. — Ein Gemenge dieser beiden Sulfide läßt sich für die Rechnung betrachten als ein Gemenge von Monosulfid und freiem Schwefelwasserstoff:

$$Na_2S + 2\,NaSH = \overset{a}{Na_2S} + \underbrace{\overset{b}{Na_2S} + \overset{c}{H_2S}}. \qquad (1)$$

Bestimmt man darin die Menge des Natriums durch Titration mit Säure und berechnet sie auf $(Na_2S + 9\,H_2O)$[4]), so entspricht das Resultat der Menge Schwefelwasserstoff, die nach der vorhin gemachten Annahme als gebunden vorhanden ist. Bezeichnet man die auf diese Weise in Prozent berechnete Menge $(Na_2S + 9\,H_2O)$ mit B, so ergibt die Proportion:

$$\underbrace{Na_2S + 9\,H_2O}_{240} \quad \overset{H_2S}{:\ 34} = B : x$$

die Menge Schwefelwasserstoff, welche nach der obigen Annahme als gebunden vorhanden ist, zu $x = \frac{34}{240} B\%$ gebundener Schwefelwasserstoff.

Eine andere Probe titriert man mit Jod und berechnet den Jodverbrauch ebenfalls auf $(Na_2S + 9\,H_2O)$ um; dieser in A% ausgedrückte Wert entspricht somit dem gesamten Schwefelwasserstoff, und die Proportion:

---

1) Brunck l. c.

2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 453.

3) Die in der Rechnung angenommenen abgerundeten Atomgewichte $H = 1$, $S = 32$, $Na = 23$, führen zu einfachen, für die Bedürfnisse der Praxis hinreichend genauen Zahlenverhältnissen.

4) Bei der Wertangabe des technischen Produktes kommt das Monosulfid in dieser krystallisierten Form in betracht.

$$\underbrace{Na_2S + 9\,H_2O}_{240} \quad \overset{H_2S}{:\ 34} = A : x$$

gibt $x = \frac{34}{240}$ A% Gesamtschwefelwasserstoff.

Die Differenz $\frac{34}{240}(A - B)$ bedeutet also den nach der obigen Annahme als frei betrachteten Schwefelwasserstoff, aus dessen Menge sich der Gehalt an Natriumhydrosulfid berechnen läßt nach der Proportion:

$$\overset{\text{freier } H_2S}{34} : \overset{2\,NaSH}{2 \,.\, 56} = \frac{34}{240}(A - B) : x;$$

es sind also $x = {}^7/_{15}\,(A - B)\%$ **NaSH** vorhanden. (I)

Der Gehalt an wirklichem ($Na_2S + 9\,H_2O$) läßt sich in folgender Weise berechnen. B ist die Menge ($Na_2S + 9H_2O$), die dem Gesamtnatrium entspricht (aus a und b, Gleichung (1). Sie ist also um diejenige Menge zu groß, die dem Teil b in Gleichung (1) entspricht.

A ist die Menge ($Na_2S + 9\,H_2O$), die dem Gesamtschwefelwasserstoff entspricht (aus a, b und c). (A — B) ist demnach die Menge ($Na_2S + 9\,H_2O$), die dem freien Schwefelwasserstoff (c) entspricht, und die sich aus diesem berechnen läßt, sie ist aber auch gleich der Menge ($Na_2SO_4 + 9\,H_2O$), die dem Teil b entspricht, die also von B abzuziehen ist. Demnach ist B — (A — B) oder 2 B — A der Prozentgehalt an wirklichem ($Na_2S + 9\,H_2O$). (II)

Man verfährt in folgender Weise. Man löst 6 g Substanz in Wasser, versetzt mit einem gemessenen Volum Normalschwefelsäure, das mehr als hinreicht, um die Sulfide zu zersetzen, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Kochen und titriert den Säureüberschuß unter Zusatz von Phenolphthalein zurück. Das zur Zersetzung der Sulfide verbrauchte Säurevolum sei n ccm. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\underbrace{(Na_2S + 9\,H_2O)}_{240} + \underbrace{H_2SO_4}_{2\,.\,49} = Na_2SO_4 + H_2S + 9\,H_2O.$$

Da 1 ccm Normalschwefelsäure 0,049 g H_2SO_4 enthält, so ergibt sich hieraus und aus der vorstehenden Gleichung:

g H_2SO_4 $Na_2S, 9H_2O$

$$2\,.\,49 \;:\; 240 = n\,.\,0{,}049 : x, \text{ woraus } x = 0{,}12\,n.$$

n ccm Säure entsprechen also 0,12 n g $(Na_2S + 9\,H_2O)$, und somit folgt der Prozentgehalt B aus der Proportion:

g Substanz g $Na_2S,\ 9\,H_2O$

$$6 \;:\; 0{,}12\,n = 100 : x, \text{ woraus } x = \mathbf{2\,n} = \mathbf{B}.$$

Zur Jodtitration löst man 12 g Substanz zu 1 Liter auf und läßt 25 ccm (= 0,3 g Substanz) aus der Bürette in etwa 45 ccm einer $^1/_{20}$ n-Jodlösung einfließen, die man vorher mit etwa 10 ccm Normalschwefelsäure angesäuert und mit Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt hatte. Die Jodlösung muß dabei vollständig entfärbt werden; wenn nicht, so ist der Versuch mit weniger Jodlösung zu wiederholen, so daß etwas Schwefelwasserstoff im Überschuß bleibt, den man nach Hinzufügen von Stärke mit der Jodlösung titriert. Das Gesamtvolum der verbrauchten Jodlösung sei m ccm; dieses soll nach S. 539 in $(Na_2S + 9\,H_2O)$ umgerechnet werden. Die Berechnung ergibt sich dann aus der Gleichung:

$$\underbrace{(Na_2S + 9\,H_2O)}_{240} + \underset{2\,.\,127}{2\,J} = 2\,NaJ + S + 6\,H_2O.$$

Da 1 ccm $^1/_{20}$ n-Jodlösung $\frac{127}{20\,.\,1000}$ g J enthält, so ergibt sich aus der vorstehenden Gleichung die Proportion:

J $Na_2S,\ 9\,H_2O$

$$2\,.\,127 : 240 = \frac{0{,}0127}{2}\,m : x, \text{ woraus}$$

$$x = 0{,}006\,m\,g\,(Na_2S + 9\,H_2O), \text{ oder in Prozent:}$$

g Substanz g $Na_2S,9H_2O$

$$0{,}3 \;:\; 0{,}006\,m = 100 : x, \text{ woraus } x = 2\,m.$$

Nach der S. 539 gemachten Annahme ist also **A = 2 m.**

Setzt man die Werte B = 2 n und A = 2 m in die Formeln (I) und (II) ein, so ergibt (I) den Prozentgehalt an NaHS und (II) den Prozentgehalt an wirklich vorhandenem ($Na_2S + 9\,H_2O$).

2. Bestimmung von Natriummonosulfid neben Natriumhydroxyd. — Man titriert in derselben Weise wie vorhin mit Säure und Lauge und verbraucht n ccm Normalsäure. Hierbei wird das gesamte Natrium des Sulfids und des Hydroxyds titriert, und 2 n bedeutet dann den Gesamtnatriumgehalt ausgedrückt in Prozent ($Na_2S + 9\,H_2O$), wie unter 1. Es sei 2 n = V.

Diesen Sulfidgehalt rechnet man in Hydroxyd um nach der Proportion:

$$\overset{Na_2S,\,9H_2O}{240} : \overset{2\,NaOH}{2\,.\,40} = V : x, \text{ woraus } x = {}^1/_3\,V\,\%\ NaOH.$$

Bei der jodometrischen Bestimmung, die ebenfalls wie unter 1. ausgeführt wird, werden m ccm Jodlösung verbraucht. In diesem Fall gibt dann 2 m sofort den Prozentgehalt ($Na_2S + 9\,H_2O$) an; wir bezeichnen ihn mit 2 m = U.

Rechnet man nun diesen Sulfidgehalt in Hydroxyd um, nach der Proportion:

$$\overset{Na_2S,\,9\,H_2O}{240} : \overset{NaOH}{2\,.\,40} = U : x, \text{ woraus } x = {}^1/_3\,U,$$

so braucht man nur ${}^1/_3$ U von ${}^1/_3$ V abzuziehen, um den Gehalt an wirklich vorhandenem NaOH in Prozent zu erhalten. Die Substanz enthält demnach:

U% ($Na_2S + 9\,H_2O$) und ${}^1/_3$ (V — U)% NaOH,

woraus sich die Zahlenwerte ergeben durch Einsetzen von V = 2 n und U = 2 m.

Ist $A > B$, so enthält die Substanz Natriumhydrosulfid, in umgekehrten Falle freies Alkali.

Bei dieser Methode ist auf einen Gehalt an Polysulfiden, Sulfit und Thiosulfat keine Rücksicht genommen. Diese

Verbindungen kommen bei der Wertbestimmung des Schwefelnatriums gewöhnlich nicht in betracht.

Treadwell[1]) gründet die Bestimmung von Alkalihydrosulfid neben Sulfid auf die acidimetrische Messung der Jodwasserstoffsäure, die bei der Zersetzung des Hydrosulfids durch Jodlösung frei wird nach der Gleichung:

$$\underset{56{,}08}{NaSH} + \underset{2\,.\,126{,}92}{2\,J} = NaJ + HJ + S. \qquad (1)$$

Hiernach und nach der Gleichung:

$$\underset{40{,}01}{NaOH} + \underset{127{,}93}{HJ} = NaJ + H_2O$$

ergibt sich die Proportion:

$$\frac{g\ NaOH}{40{,}01} : \left(\frac{HJ}{127{,}93} :\right) \frac{g\ NaSH}{56{,}08} = \frac{40{,}01}{10\,.\,1000} : x,$$

es entspricht also 1 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge

$$\left(\text{der } \frac{40{,}01}{10\,.\,1000}\ g\ NaOH \text{ enthält}\right) 0{,}00561\ g\ NaSH. \qquad (2)$$

Aus den beiden Gleichungen folgt ferner: 1 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH entspricht 2 ccm $^1/_{10}$ n-J (1 ccm $^1/_{10}$ n-J = 0,012692 g J), die bei der jodometrischen Bestimmung nach Gleichung (1) verbraucht wurden. Aus dem verbrauchten Volum Alkali ergibt sich daher durch Verdoppelung das verbrauchte Volum Jodlösung.

Bei der jodometrischen Titration von Alkalisulfid bleibt die Lösung neutral nach der Gleichung:

$$\underset{78{,}07}{Na_2S} + \underset{2\,.\,126{,}92}{2\,J} = 2\,NaJ + S.$$

1 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung entspricht $\frac{78{,}07}{2\,.\,10\,.\,1000}$ g Na_2S.

Wenn nun bei der Titration eines Gemisches von Hydrosulfid und Sulfid C_I ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung und C_{II} ccm

1) Kurzes Lehrb. der Analyt. Chemie II, 565, 5. Aufl. (1911).

$^1/_{10}$ n-Natronlauge verbraucht werden, so hat das Hydrosulfid $2\,C_n$ ccm Jod und das Sulfid $(C_l - 2\,C_n)$ ccm Jod verbraucht.

Man fügt zu einer abgemessenen Menge $^1/_{10}$ n-Jodlösung (C_l) eine abgemessene Menge $^1/_{10}$ n-Salzsäure (C_s), die etwas mehr als hinreichend ist, um die Sulfide zu zersetzen[1]), verdünnt auf etwa 400 ccm und läßt die Lösung des Sulfidgemisches aus einer Bürette unter Umrühren hinzufließen, bis die Lösung noch eben gelb erscheint. Dann setzt man Stärke hinzu und titriert den geringen Jodüberschuß mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung zurück (C_t). Schließlich titriert man die gesamte Säure (zugesetzte HCl und entstandene HJ) mit $^1/_{10}$ n-NaOH zurück (C_n). Die Salzsäure muß gegen die Natronlauge in der gleichen Verdünnung wie beim Versuch eingestellt werden. Lackmoid (S. 48) oder Phenolphthalein sind hierbei dem Methylorange vorzuziehen.

Zieht man von der verbrauchten Natronlauge (C_n) die der zugesetzten Salzsäure entsprechende Menge (C_s) ab, so entspricht die Differenz dem Jodwasserstoff und somit dem Hydrosulfid (Gleichung (2) und (1)). Das titrierte Volum Sulfidgemisch enthielt also $(C_n - C_s)$ 0,00561 g NaSH.

Bei der jodometrischen Operation hat diese Menge NaSH $2\,(C_n - C_s)$ ccm Jodlösung verbraucht. Nach Abzug des Thiosulfats (C_t) bleiben $(C_l - C_t)$ ccm Jodlösung, die vom Hydrosulfid und Sulfid verbraucht wurden. Demnach enthielt das titrierte Volum Sulfidgemisch

$$[(C_l - C_t) - 2\,(C_n - C_s)]\,\frac{78{,}07}{2\,.\,10\,.\,1000}\ \text{g}\ Na_2S.$$

Dieselbe Methode benutzt **Treadwell** zur **Bestimmung von freiem Schwefelwasserstoff neben Hydrosulfid** (vgl. S. 533). — Die Formeln ergeben sich aus folgender Rechnung:

---

1) Nach **Brunck** (l. c.) ist der Zusatz von Salzsäure nicht erforderlich; selbstredend dürfen keine sonstigen Säure verbrauchenden Substanzen zugegen sein.

$$\overset{x}{\underset{56,08}{NaSH}} + \underset{2\,.\,126,92}{2\,J} = NaJ + HJ + S, \qquad (1)$$

$$\overset{y}{\underset{34,09}{H_2S}} + \underset{2\,.\,126,92}{2\,J} = 2\,HJ + S. \qquad (2)$$

Enthält das titrierte Volum der Mischung x g NaSH, und y g H_2S, und werden C_i ccm Jod, C_t ccm Thiosulfat, C_s ccm Säure und C_n ccm Natronlauge verbraucht; entspricht 1 ccm Lauge 0,00561 g NaSH (S. 543) und somit $\frac{0,00341}{2}$ g H_2S (nach Gleichung (2)), so entsprechen x g NaSH $\frac{x}{0,00561}$ ccm Lauge, und y g H_2S entsprechen $\frac{2\,y}{0,00341}$ ccm Lauge; es ist also

$$\frac{x}{0,0056} + \frac{2\,y}{0,00341} = C_n'\ ^{1)} \ldots . \qquad (I)$$

1 ccm Jodlösung entspricht (nach Gleichung (1)) $\frac{0,00561}{2}$ g NaSH und (nach Gleichung (2)) $\frac{0,00341}{2}$ g H_2S; x g NaSH und y g H_2S verbrauchen daher zusammen

$$\frac{2x}{0,00561} + \frac{2y}{0,00341} = C_i'\ ^{1)} \text{ ccm Jodlösung.} \qquad (II)$$

Aus den Gleichungen (I) und (II) ergibt sich:

$$x = (C_i' - C_n')\,0,00561\,g\,NaSH,\ y = (2C_n' - C_i')\,\frac{0,00341}{2}\,g\,H_2S.$$

Für C_i' und C_n' sind die in der Anmerkung (1) angegebenen Werte einzusetzen.

Will man die Titration ohne Säurezusatz ausführen, so verdünnt man die Sulfidlösung auf etwa 400 ccm, setzt

---

1) Der Vereinfachung halber wird mit C_n' die nur vom HJ verbrauchte Menge Lauge, und mit C_i' die nur vom H_2S und NaSH verbrauchte Menge Jodlösung bezeichnet; es ist daher $C_n' = C_n - C_s$ und $C_i' = C_i - C_t$.

Stärke hinzu und titriert mit Jod bis zur Blaufärbung, die man mit einem Tropfen Thiosulfat wieder aufhebt. Darauf wird mit Natronlauge unter Zusatz von Lackmoid titriert.

Bestimmung von Schwefeldioxyd neben Schwefelwasserstoff.

Auch diese Bestimmung, die bei der Untersuchung der aus den Claus-Öfen der Sodafabriken austretenden Gase angewandt wird, gründet sich auf eine jodometrische und eine acidimetrische Titration, nach den Gleichungen:

$$\underset{32{,}07\,S}{H_2\overset{x}{S}} + \underset{2\,.\,126{,}92}{2\,J} = \underset{2\,.\,40{,}01\,NaOH}{2\,HJ} + S, \qquad (1)$$

$$\underset{32{,}07\,S}{\overset{y}{S}O_2} + \underset{2\,.\,126{,}92}{2\,J} + 2\,H_2O = \underset{2\,.\,40{,}01\,NaOH}{2\,HJ} + \underset{2\,.\,40{,}01\,NaOH}{H_2SO_4}. \qquad (2)$$

Man leitet ein gemessenes Volum der mit Stickstoff gemengten Gase durch ein gemessenes Volum $^1/_{10}$ n-Jodlösung, bestimmt den Jodverbrauch und danach die entstandene Säure mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge.

Für den Jodverbrauch ergibt sich aus Gleichung (1) die Proportion:

$$\overset{S}{32{,}07} : 2\,.\,\overset{J}{126{,}92} = x : x_1;\ \text{woraus}\ x_1 = \frac{2\,.\,126{,}92}{32{,}07}\,x\,g\,J,$$

aus Gleichung (2):

$$\overset{S}{32{,}07} : 2\,.\,\overset{J}{126{,}92} = y : y_1,\ \text{woraus}\ y_1 = \frac{2\,.\,126{,}92}{32{,}07}\,x\,g\,J.$$

Da 1 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung 0,012692 g J enthält, so sind die beiden Werte in Volum ausgedrückt $= \frac{2\,x}{0{,}003207}$ ccm und $\frac{2\,y}{0{,}003207}$ ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung.

Bezeichnet C_I den Gesamtverbrauch an Jod in Kubikzentimeter, so ist:

$$\frac{2\,x}{0{,}003207} + \frac{2\,y}{0{,}003207} = C_I \ldots \qquad (I)$$

Für den Laugeverbrauch ergibt sich aus Gleichung (1) die Proportion:

$$\overset{\text{S}}{32{,}07} : 2 . \overset{\text{NaOH}}{40{,}01} = x : x_1; \text{ woraus } x_1 = \frac{2 . 40{,}01}{32{,}07} x \text{ g NaOH}.$$

Die Gleichung (2) zeigt, daß zur Oxydation des SO_2 doppelt so viel Lauge verbraucht wird wie zur Oxydation des H_2S (Gleichung (1)).

$$\overset{\text{S}}{32{,}07} : 4 . \overset{\text{NaOH}}{40{,}01} = y : y_1; \text{ woraus } y_1 = \frac{4 . 40{,}01}{32{,}07} y \text{ g NaOH}.$$

Da 1 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH 0,004001 g NaOH enthält, so sind die beiden Werte in Volum ausgedrückt $= \frac{2 . x}{0{,}003207}$ ccm und $\frac{4\,y}{0{,}003207}$ ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge.

Bezeichnet C_n den Gesamtverbrauch an Lauge in Kubikzentimeter, so ist:

$$\frac{2\,x}{0{,}003207} + \frac{4\,y}{0{,}003207} = C_n. \qquad \text{(II)}$$

Aus den Gleichungen (I) und (II) ergibt sich:

$$y = (C_n - C_i)\,\frac{0{,}003207}{2} \text{ g S im vorhandenen } SO_2,$$

$$x = (2\,C_n - C_i)\,\frac{0{,}003207}{2} \text{ g S im vorhandenen } H_2S.$$

Ausführung. — Man leitet das Gasgemisch bei *a* durch ein **Lunge**sches Zehnkugelrohr (Fig. 43), das mit 50 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung gefüllt ist, schaltet aber bei *b* ein zweites, mit 50 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat gefülltes Rohr an, um das durch den Gasstrom verflüchtigte Jod nicht zu verlieren. Nachdem ein genügend großes, gemessenes Gasvolum durchgesogen worden ist, entleert man beide Röhren in

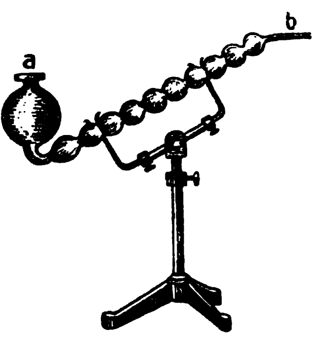


Fig. 43.

ein Becherglas und titriert den Überschuß von Thiosulfat mit Jodlösung zurück, gegen Ende auf Zusatz von Stärke. Das verbrauchte Volum ist C_i.

Danach zerstört man die blaue Farbe durch einen Tropfen Thiosulfat und titriert auf Zusatz von Methylorange oder Lackmoid mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge und erhält C_n.

Bestimmung von Thiosulfat.

Das Natriumthiosulfat dient, wie S. 457ff. beschrieben, zum Einstellen von Jodlösung und kann daher leicht durch Jodlösung von bekanntem Titer titriert werden. Es ist nur darauf zu achten, ob die Lösung des Salzes gegen Phenolphthalein neutral oder alkalisch reagiert.

1a. Von neutralem Thiosulfat löst man etwa 12 g in ausgekochtem Wasser, bringt die Lösung auf 500 ccm und titriert 50 ccm (= 1,2 g Salz) auf Zusatz von Stärke direkt mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung (1 ccm = 0,012692 g J), von der man C_i ccm (= 0,012692 C_i g J) verbraucht. Aus der Gleichung:

$$\underset{2\,.\,248{,}24}{2\,Na_2S_2O_3,\,5\,H_2O} + \underset{2\,.\,126{,}92}{2\,J} = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$$

ergibt sich die Proportion:

$$\underset{126{,}92}{\text{g J}} : \underset{248{,}24}{\text{g } Na_2S_2O_3,\,5\,H_2O} = 0{,}012692\,C_i : x, \text{ woraus}$$

$$x = 0{,}024824\,C_i \text{ g } (Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O) \text{ in } 1{,}2 \text{ g Salz;}$$

$$\underset{1{,}2}{\text{g Salz}} : \underset{0{,}024824\,C_i}{\text{g } Na_2S_2O_3,\,5\,H_2O} = 100 : x;$$ woraus der Prozentgehalt des Salzes:

$$x = \frac{2{,}4824}{1{,}2}\,C_i\,\%\ (Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O).$$

1 b. Man kann auch 50 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung abmessen, mit der Pipette 50 ccm der wie vorhin dargestellten Salzlösung unter Umrühren hinzugeben und den Jodüberschuß mit C_t ccm einer auf die Jodlösung eingestellten Thiosulfat-

lösung, gegen Ende unter Zusatz von Stärke, zurücktitrieren. Rechnet man die C_t ccm Thiosulfat in die entsprechenden Kubikzentimeter Jodlösung um, zieht diese Zahl von 50 ab, so gibt die Differenz das Volum der vom angewandten Salz verbrauchten Jodlösung an. Dieses Volum mit 0,024824 multipliziert, ergibt das Gewicht ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$), welches in 50 ccm der angewandten Salzlösung enthalten ist.

2. Zeigt die Lösung des zu untersuchenden Thiosulfats alkalische Reaktion, die von einem Gehalt an Carbonat herrühren kann, so würden die unter 1. angegebenen Verfahren wegen der S. 512 erörterten Einwirkung von Jod auf das Carbonat zu falschen Resultaten führen. Richtige Resultate werden auf zweierlei Weise erhalten. Man säuert die stark verdünnte Lösung des alkalischen Thiosulfats mit Essigsäure an und titriert sofort mit Jodlösung, wie unter 1a. Unter diesen Umständen ist keine Zersetzung des Thiosulfats in Sulfit und Schwefel zu befürchten. Oder man säuert die abgemessene Jodlösung mit Salzsäure an und verfährt im übrigen nach 1b.

Bestimmung von Sulfid, Sulfit, Thiosulfat und Sulfat in Gemischen dieser Salze.

Man schüttelt ein abgemessenes Volum der Lösung eines solchen Gemisches mit frisch gefälltem oder unter Wasser aufbewahrtem Cadmiumcarbonat, wodurch der Sulfidschwefel in Form von Cadmiumsulfid abgeschieden wird. Im abfiltrierten Gemisch von Cadmiumsulfid und Cadmiumcarbonat kann der Schwefel nach S. 536 jodometrisch oder, nach der Oxydation mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, gewichtsanalytisch in Form von Baryumsulfat bestimmt werden.

Das Filtrat, enthaltend Sulfit, Thiosulfat und Sulfat, bringt man auf ein bestimmtes Volum und entnimmt davon 2 gleich große Volume. In der einen Probe bestimmt man den Jodverbrauch, der also vom Sulfit und vom Thiosulfat herrührt. Da aber die Lösung durch die Behandlung mit

Cadmiumcarbonat alkalisch geworden ist ($Na_2S + CdCO_3 = CdS + Na_2CO_3$), so säuert man mit Essigsäure an (S. 549) und titriert sofort mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung.

Bezeichnen wir das Gesamtgewicht des verbrauchten Jods mit J_G, das vom Thiosulfat (x g) verbrauchte Jod mit J_T, das vom Sulfit (y g) verbrauchte mit J_S, so ist:

$$J_T + J_S = J_G \; \ldots\ldots \qquad (I)$$

Aus den Gleichungen:

$$\underset{2\,.\,158,14}{\overset{x}{2\,Na_2S_2O_3}} + \underset{2\,.\,126,92}{2\,J} = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ,$$

$$\underset{126,04}{\overset{y}{Na_2SO_3}} + \underset{2\,.\,126,92}{2\,J} + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HJ$$

folgen die Proportionen:

$$\underset{126,92}{\text{g J}} : \underset{158,14}{\text{g } Na_2S_2O_3} = J_T : x,$$

$$\underset{2\,.\,126,92}{\text{g J}} : \underset{126,07}{\text{g } Na_2SO_3} = J_S : y, \quad \text{und hieraus:}$$

$$J_T = \frac{126,92}{158,14}\,x, \; J_S = \frac{2.126,92}{126,07}\,y;$$ es ist also nach Gleichung (I):

$$\frac{126,92}{158,14}\,x + \frac{2\,.\,126,92}{126,07}\,y = J_G \; \ldots\ldots \qquad II)$$

In der anderen Probe bestimmt man den gesamten Schwefel gewichtsanalytisch als Baryumsulfat, nachdem man Thiosulfat und Sulfit durch Oxydation mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd in Sulfat umgewandelt hat. Von dem Gewicht des Baryumsulfats muß das Gewicht des dem ursprünglich schon vorhandenen Sulfat entsprechenden Baryumsulfats abgezogen werden (s. dessen Bestimmung weiter unten). Bezeichnen wir das Gewicht $BaSO_4$, welches dem Thiosulfat + Sulfit entspricht, mit B_G, das dem Thiosulfat entsprechende mit B_T, und das dem Sulfit entsprechende mit B_S, so ist:

$$B_T + B_S = B_G \; \ldots\ldots \qquad (III)$$

Aus den Gleichungen:

$$\underset{158,14}{\overset{x}{Na_2S_2O_3}} + 4\,O + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4, \text{ entsprechend } \underset{2\,.\,233,44}{2\,BaSO_4},$$

$$\underset{126,07}{\overset{y}{Na_2SO_3}} + O = Na_2SO_4, \text{ entsprechend } \underset{233,44}{BaSO_4}$$

folgen die Proportionen:

$$\overset{g\ BaSO_4}{2\,.\,233,44} : \overset{Na_2S_2O_3}{158,14} = B_T : x,$$

$$\overset{g\ BaSO_4}{233,44} : \overset{Na_2SO_3}{126,07} = B_S : y, \text{ und hieraus:}$$

$$B_T = \frac{2\,.\,233,44}{158,14}\,x,\ B_S = \frac{233,44}{126,07}\,y; \text{ es ist also nach Gl. (III):}$$

$$\frac{2\,.\,233,44}{158,14}\,x + \frac{233,44}{126,07}\,y = B_C \qquad \text{(IV)}$$

Aus den Gleichungen (II) und (III) ergeben sich für x und y die Werte:

$$x = (0,4517\,B_G - 0,4154\,J_G)\ g\ Na_2S_2O_3,$$
$$y = (0,6622\,J_G - 0,18\,B_G)\quad g\ Na_2SO_4$$

für das dem Filtrate entnommene Volum Lösung.

Zur Bestimmung des im Gemisch ursprünglich enthaltenen Sulfates zersetzt man eine Probe mit Salzsäure im Kohlendioxydstrome, fällt, nach dem Verjagen des aus Sulfid, Sulfit und Thiosulfat freigemachten Schwefelwasserstoffs und Schwefeldioxyds, mit Chlorbaryum und wägt das Baryumsulfat. Aus dieser Bestimmung ergibt sich die (S. 550) abzuziehende Menge Baryumsulfat.

Bestimmung von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat in geringen Mengen neben Erdalkalicarbonat nach W. Feld [1]).

1) Chem. Ind. 21, 373 (1898).

In Lösung befindliche Sulfide der Alkalien und Erdalkalien werden durch Kohlendioxyd vollständig in Carbonate umgewandelt, und der entweichende Schwefelwasserstoff kann jodometrisch bestimmt werden. Wenn es sich aber darum handelt, Spuren von Sulfid in unlöslichen Substanzen zu bestimmen, z. B. in künstlichem Baryumcarbonat, das durch Zersetzen von Baryumsulfid mit Kohlendioxyd dargestellt wurde, und noch 0,05 bis 0,3% BaS enthalten kann, so versagt die Methode. Solche Spuren Sulfid werden vollständig zersetzt, wenn man die mit Wasser verriebene Substanz mit konzentrierter Magnesiumchloridlösung kocht und Kohlendioxyd durchleitet. Es bildet sich dabei das sehr unbeständige Magnesiumhydrosulfid, welches durch Kochen im CO_2-strome leicht zerlegt wird. Die Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$2\,Na_2S + 2\,MgCl_2 + 2\,H_2O = Mg(SH)_2 + Mg(OH)_2 + 4NaCl,$$
$$Mg(SH)_2 + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + 2\,H_2S$$
$$Mg(OH)_2 + CO_2 = MgCO_3 + H_2O.$$

Der Apparat (Fig. 44) besteht aus dem Zersetzungskolben von 300 bis 350 ccm Inhalt, durch dessen Stopfen das Rohr eines Hahntrichters bis fast auf den Boden führt; an das Gasableitungsrohr schließen sich als Absorptionsgefäße 4 Geißlersche Kaliapparate an (Vorlage 1, 2, 3, 4) und an den letzten eine etwa 10 Liter fassende Saugflasche. Vorlage 1 bleibt leer und dient zur Aufnahme des überdestillierten Wassers (sie ist überflüssig, wenn der Apparat Fig. 42 (S. 537) benutzt wird). Die Vorlagen 2 und 3 enthalten 5 und 2 ccm, oder 40 und 10 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, je nach der Menge des zu absorbierenden H_2S. Die Jodlösung wird mit so viel Wasser verdünnt, daß die 3 Kugeln der Kaliapparate ganz gefüllt sind. Vorlage 4 enthält zur Absorption von verflüchtigtem Jod 5 bis 10 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat. Im folgenden wird zunächst die Bestimmung der einzelnen Verbindungen, danach die der Gemische gezeigt.

a) Sulfid. — Nachdem man die Substanz, mit Wasser verrieben, in den Kolben gefüllt hat, prüft man den Apparat

auf Dichtheit, zieht das Ende des Trichterrohres aus der Flüssigkeit heraus und füllt durch dieses Rohr hindurch den ganzen Apparat mit reinem Kohlendioxyd (S. 537), wobei man etwa 1 Liter Wasser aus der Saugflasche ausfließen läßt. (Das Kohlendioxyd wird am sichersten durch einen Vorversuch auf Reinheit geprüft, indem man etwa 10 Liter davon durch den Apparat leitet und sich durch Titration der Jodlösung überzeugt, daß kein Jodverbrauch stattgefunden hat.)

Man läßt nun 20 ccm einer 20 prozentigen Magnesiumchloridlösung in den Kolben fließen, führt das Hahnrohr

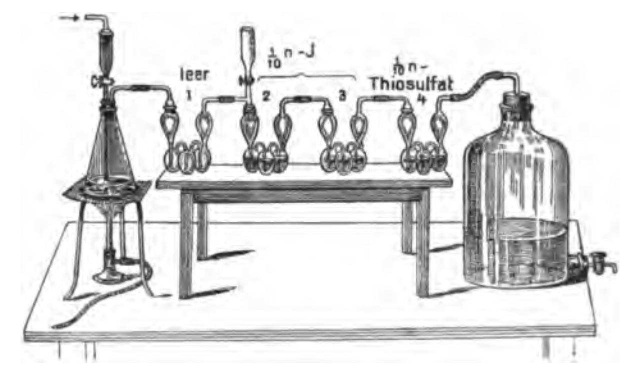


Fig. 44.

wieder in die Flüssigkeit ein und erhitzt unter Durchleiten von CO_2 zum Sieden. Nach einer halben Stunde stellt man die Flamme ab und leitet noch eine Viertelstunde lang CO_2 durch den Apparat; den Wasserabfluß regelt man so, daß etwa 10 Liter Wasser während der Dauer des Versuches ausfließen. Schließlich wird in dem vereinigten Inhalt der Vorlagen 2, 3 und 4 der Jodüberschuß mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat zurücktitriert. Nach der Gleichung:

$$\begin{array}{llll} BaS\ (Na_2S) + & 2\,J & = BaJ_2(2\,NaJ) + S \\ 169{,}44\ (78{,}07) & 2\,.\,126{,}92 & \end{array}$$

entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung (= 0,012692 g J) 0,008472 g BaS oder 0,003904 g Na_2S [1]).

1) Längeres Durchleiten von Kohlendioxyd durch Thiosulfat-

b) Sulfit. — Man verfährt wie unter a) zersetzt aber die Substanz mit Salzsäure anstatt mit Magnesiumchlorid. Aus dem Jodverbrauch wird die Menge des SO_2 oder des Sulfits nach S. 524 berechnet (s. auch unter e).

c) Thiosulfat. — Dieses Salz wird durch Salzsäure nicht glatt unter Entwicklung von SO_2 zerlegt nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + SO_2 + S + H_2O,$$

sondern es bildet sich anscheinend auch Schwefelwasserstoff, der sich mit dem SO_2 unter Abscheidung von Schwefel zersetzt, wie die Trübung des Wassers in der Vorlage 1 zeigt.

Wenn man jedoch das Thiosulfat durch Jodlösung (unter Zusatz von Stärke) in Tetrathionat umwandelt (S. 548), so kann dieses durch nascierenden Wasserstoff reduziert und der dabei entwickelte H_2S wie unter a) bestimmt werden (vgl. übrigens S. 558). Die Reduktion verläuft unter Anwendung von Aluminium (nicht Zink) und verdünnter Salzsäure vollständig. Man bedeckt den Boden des Kolbens mit einer 2 cm hohen Schicht von zusammengerollten (20 × 0,5 cm) Streifen Aluminiumblech[1]), füllt die Tetrathionatlösung ein, verdünnt mit Wasser, verdrängt die Luft durch CO_2 und läßt 10 ccm HCl (spez. Gew. 1,19) hinzufließen. Nachdem man eine Viertelstunde lang CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur durchgeleitet hat, verstärkt man die H_2S-entwicklung durch schwaches Erwärmen und saugt noch etwa 2 Liter CO_2 hindurch. Danach läßt man unter Durchsaugen von weiteren 3 Liter CO_2 erkalten und titriert wie unter a).

Nach den Gleichungen:

$$\underset{2\,.\,158,14}{2\,Na_2S_2O_3} + 2\,J = N_2S_4O_6 + 2\,NaJ,$$

$$Na_2S_4O_6 + 6\,Al + 20\,HCl = 2\,NaCl + 6\,AlCl_3 + 6H_2O + 4H_2S,$$

$$4\,H_2S + \underset{8\,.\,126,92}{8\,J} = 8\,HJ + 4\,S,$$

lösung verursacht Abscheidung von Schwefel und Verminderung des Titers; beim Vorversuch ist hierauf zu achten.

1) Die Röllchen können nach dem Abwaschen wieder benutzt werden.

und der daraus folgenden Proportion:

$$\begin{array}{llll} \text{g J} & \text{g}\,Na_2S_2O_3 & 1\,\text{ccm}\ ^1/_{10}\,\text{n-J} & \\ 8.126{,}92 : & 2.158{,}14 = & 0{,}012692 & : x, \text{ woraus } x = \frac{0{,}015814}{4}, \end{array}$$

entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung $\frac{0{,}015814}{4}$ g $Na_2S_2O_3$.

Es empfiehlt sich, wie unter a), einen Vorversuch mit Aluminiumblech, Salzsäure und Kohlendioxyd zu machen, um sicher zu sein, daß das Aluminium keine Jod verbrauchenden Gase (H_2S, AsH_3, PH_3) entwickelt.

d) Thiosulfat neben Sulfit. — Man versetzt die Lösung der Salze unter Zusatz von Stärke mit Jodlösung bis zur Blaufärbung; hierdurch wird das Thiosulfat zu Tetrathionat, das Sulfit zu Sulfat oxydiert (S. 450). Dann wird mit Aluminium und Salzsäure nach c) behandelt, wobei nur das Tetrathionat reduziert wird, so daß also der Jodverbrauch dem Thiosulfatgehalt entspricht.

e) Sulfit neben Thiosulfat. — Thiosulfat reagiert mit Mercurichlorid unter Bildung von Mercurisulfid, das in Salzsäure unlöslich ist:

$$Na_2S_2O_3 + HgCl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + HgS + 2\,HCl.$$

Sulfit wird vom $HgCl_2$ nicht angegriffen.

Man versetzt das Gemisch der beiden Salze im Apparat mit einem Überschuß von festem oder gelöstem Mercurichlorid, verdrängt die Luft durch CO_2 und zersetzt mit Salzsäure; der Jodverbrauch entspricht nach dem Gesagten dem Sulfit allein; 1 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung $= \frac{0{,}012607}{2}$ g Na_2SO_3 (s. S. 524).

f) Sulfid, Sulfit, Thiosulfat. — Zuerst wird das Sulfid nach a) bestimmt. Danach füllt man die Vorlagen von neuem, fügt zum Inhalt des Kolbens Mercurichlorid, destilliert auf Zusatz von Salzsäure und bestimmt den Sulfitgehalt nach e).

Zur Bestimmung des Thiosulfats oxydiert man eine Probe der ursprünglichen Substanz, unter Zusatz von Stärke, mit Jodlösung bis zur Blaufärbung. Hierdurch wird das Sulfid unter Schwefelabscheidung in Jodid, das Sulfit in Sulfat und das Thiosulfat in Tetrathionat umgewandelt. Alsdann wird die Lösung nach d) mit Aluminium und Salzsäure behandelt und der Jodverbrauch auf Thiosulfat berechnet.

Unter Benutzung der vorhin beschriebenen Methoden gestaltet sich die Analyse eines Gemisches von Alkali- und Erdalkalisulfiden, Polysulfiden, Sulfiten, Thiosulfaten, freiem Schwefel und Metallsulfid, z. B. die Analyse von Schwefelbaryum, wie folgt.

1. Freier Schwefel wird aus der festen Substanz durch Schwefelkohlenstoff in einem der bekannten Extraktionsapparate ausgezogen und nach dem Verdunsten des CS_2 gewogen. Der sehr zweckmäßige Extraktionsapparat von R. Frühling findet sich in verbesserter Form in Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, S. 270 abgebildet und beschrieben.

2. Alkali- und Erdalkalisulfid. Die nach 1. behandelte Substanz wird mit Magnesiumchlorid gekocht nach a) (S. 552). Der dabei gefundene Schwefelwasserstoff kann aus Monosulfid (z. B. Na_2S), Polysulfid ($Na_2S + S_x$), Hydroxysulfid (Na_2SHOH) und Hydrosulfid ($NaSH$) herrühren.

3. Polysulfid. Bei der Destillation nach 2. scheidet sich der Polysulfidschwefel in fein verteiltem Zustande ab und kann durch Ausziehen des Kolbeninhaltes mit Schwefelkohlenstoff bestimmt werden (siehe 1.).

In Gegenwart von Sulfit kann ein Teil des Polysulfidschwefels das Sulfid in Thiosulfat umgewandelt haben. In diesem Fall würde man also zu wenig Polysulfidschwefel finden.

4. Schwefeleisen. Der Rückstand von 3. wird mit Jod oxydiert, wobei ein Überschuß von Jod nichts schadet. Das Schwefeleisen wird hierdurch unter Abscheidung von Schwefel oxydiert; den Schwefel zieht man durch CS_2 aus

(siehe 1.) und berechnet aus seinem Gewicht das Schwefeleisen:

$$2\,FeS + 3\,H_2O + 6\,J = Fe_2O_3 + 2\,S + 6\,HJ.$$

5. Thiosulfat. Eine neue Probe der ursprünglichen Substanz oxydiert man mit Jod und reduziert mit Aluminium und Salzsäure (siehe d).

6. Sulfit. In einer Lösung, die Polysulfid enthält, kann Sulfit nicht existieren, weil es mit dem Schwefel des Polysulfids Thiosulfat bildet:

$$Na_2SO_3 + Na_2S_x = Na_2S_2O_3 + Na_2S_{x-1}.$$

In fester Substanz kann freier Schwefel neben Sulfit vorkommen. Man fügt überschüssiges Mercurichlorid hinzu, wodurch alle Schwefelverbindungen mit Ausnahme des Sulfits zerlegt werden, und bestimmt dieses nach e.

Bestimmung von Sulfid und Thiosulfat neben Haloid [1]) und Rhodanid [2]), nach W. Feld.

g) Sulfid neben Haloid. — Wenn kein Sulfit oder Thiosulfat zugegen ist, so destilliert man nach a) (S. 522) auf Zusatz von haloidfreiem Magnesiumsulfat im Kohlendioxydstrom und berechnet das Sulfid aus dem Jodverbrauch. Der Rückstand im Destillierkolben enthält das Haloid, welches gewichtsanalytisch als Silberverbindung bestimmt wird.

Man kann das Haloid in folgender Weise auch indirekt bestimmen. Man fällt Sulfid und Haloid durch im Überschuß zugesetzte Silberlösung aus, bringt das Ganze auf ein bestimmtes Volum und titriert in einem Teil der klaren Lösung das überschüssige Silber nach Volhard (s. das Inhaltsverzeichnis), wodurch man die gesamte, vom Sulfid und Haloid verbrauchte Menge Silber erhält. Den Niederschlag von Schwefel- und Halogensilber bringt man, ohne ihn vom Rest der Lösung zu trennen, in den Destillierkolben, fügt Aluminium hinzu und destilliert auf Zusatz

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 42, 708 (1903).

2) Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 46, 603, (1903).



von Salzsäure im Kohlendioxydstrom nach c (S. 222). Das Silbersulfid wird glatt und schnell zersetzt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, dessen Menge aus dem Jodverbrauch berechnet wird und zur Berechnung des ursprünglich vorhandenen Sulfids dient. Zieht man die aus dem Schwefelwasserstoff berechnete Menge Silber, die im gefällten Silbersulfid enthalten war, von dem Gesamtverbrauch an Silber ab, so läßt sich aus der Differenz das Haloid berechnen.

h) Sulfid, Thiosulfat und Haloid nebeneinander. — Man destilliert den dem Sulfid entsprechenden Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Magnesiumchlorid oder -sulfat nach a) ab; den Destillationsrückstand destilliert man auf Zusatz von Aluminium und Salzsäure und erhält die dem Thiosulfat entsprechende Menge Schwefelwasserstoff (nach c), S. 554)[1]).

Zur Bestimmung des Haloids kocht man eine besondere Probe der Substanz mit (haloidfreiem!) Quecksilberoxyd, wodurch Sulfid und Thiosulfat unter Bildung von Quecksilbersulfid zersetzt werden. Von der auf ein bestimmtes Volum gebrachten Lösung mißt man einen aliquoten Teil ab und bestimmt darin durch Titration das Haloid wie unter g).

Ist die ursprüngliche Lösung alkalisch, so versetzt man sie vor dem Zusatz des Quecksilberoxyds mit Magnesiumsulfat, bis das freie Alkali unter Abscheidung basischer Magnesiumverbindungen in Sulfat übergeführt ist. Ammoniumsalze müssen vor dem Zusatz von Quecksilberoxyd durch Kochen mit Magnesia zerstört werden, weil sich sonst halogenhaltige Quecksilberamidverbindungen abscheiden können.

---

1) In der S. 557 angeführten Abhandlung oxydiert Feld das Thiosulfat nicht vorher mit Jod zu Tetrathionat, wie S. 554 vorgeschrieben; demnach wird Thiosulfat, ebenso wie Tetrathionat durch den aus Aluminium und Salzsäure entwickelten Wasserstoff zu H_2S reduziert.

i) Sulfid neben Rhodanid. — Die Methode beruht ebenfalls auf der Destillation mit Magnesiumchlorid und Auffangen des Schwefelwasserstoffs in Jodlösung (wie bei a), S. 552). Andere Schwefelverbindungen, besonders Thiosulfat, sowie Rhodanverbindungen werden dabei nicht zersetzt. Cyanide dagegen werden durch Chlormagnesium unter Freiwerden von Cyanwasserstoffsäure zerlegt, und diese wirkt auf neutrale Jodlösung unter Bildung von Jodcyan und Jodwasserstoff ein:

$$HCN + 2\,J = CNJ + HJ.$$

In angesäuerter Jodlösung kann sich kein CNJ bilden; denn es würden folgende Zersetzungen eintreten:

$$CNJ + HCl = HCN + ClJ$$
$$ClJ + HJ = HCl + 2\,J.$$

Man muß daher zu der Jodlösung in den Vorlagen des Apparates (S. 553) Salzsäure zusetzen; 2,5 ccm 4 n-HCl in jeder der beiden Vorlagen 2 und 3 genügen; die Titration mit Thiosulfat wird dadurch nicht gestört. Zu dem Wasser in der Saugflasche gibt man etwas Kaliumpermanganat behufs Zerstörung des Cyanwasserstoffs.

k) Rhodanid. — Rhodanverbindungen werden durch nascierenden Wasserstoff, der aus Aluminium und Salzsäure entwickelt wird, quantitativ in Ammoniak, Kohlenstoff und Schwefelwasserstoff zerlegt und können somit durch jodometrische Messung des Schwefelwasserstoffs bestimmt werden; nach den Gleichungen:

$$\underset{3\,.\,97{,}18}{3\,KCNS} + 4\,Al + 18\,HCl = 3\,KCl + 4\,AlCl_3 + 3\,NH_4Cl$$
$$+ 3\,C + \underset{3\,.\,34{,}09}{3\,H_2S},$$

$$\underset{34{,}09}{H_2S} + \underset{2\,.\,126{,}92}{2\,J} = 2\,HJ + S$$

entsprechen 126,92 g J $\frac{97,18}{2}$ g KCNS; 1 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung

$$\text{somit} = \frac{97,18}{2 . 10 . 1000} = 0,004859 \text{ g KCNS}.$$

Zur Ausführung des Versuches bringt man 6 der S. 554 beschriebenen Aluminiumröllchen in den Destillierkolben, füllt den Apparat mit Kohlendioxyd und bringt die rhodanhaltige Substanz mit 100 bis 120 ccm Wasser in den Kolben. Dann wird zum Sieden erhitzt und 20 ccm 4 n-Salzsäure einfließen gelassen; dieser Zusatz muß mit Vorsicht geschehen, weil die Einwirkung sehr heftig ist. Sobald die Heftigkeit der Reaktion nachläßt, läßt man wiederum 20 ccm HCl einlaufen und wiederholt dies noch ein- oder zweimal mit je 10 ccm HCl. Das Ende der Destillation, die je nach der Menge Rhodanid $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde dauert, läßt sich erkennen, indem man aus dem Aufsatzröhrchen der Vorlage 2, welches eine kleine gemessene Menge Jodlösung enthält, einige Tropfen davon in die entfärbte Flüssigkeit der ersten Kugel des Apparates einfallen läßt. Man läßt das Kohlendioxyd so langsam durchstreichen, daß etwa 10 Liter Wasser in 12 Minuten aus der Saugflasche fließen. In der ersten Vorlage, die gekühlt werden muß, scheidet sich etwas Kohlenstoff ab, was ohne Bedeutung für die Operation ist. Handelt es sich um Zersetzung größerer Mengen Rhodansalz, so läßt man, um das Übergehen von geringen Mengen Rhodanwasserstoff zu vermeiden, die Lösung des Salzes vor und nach durch den Hahntrichter in den Kolben fließen.

l) Thiosulfat neben Rhodanid und umgekehrt. — Thiosulfate geben beim Kochen mit Mercurichlorid unlösliches Quecksilbersulfid (S. 555); Rhodanide dagegen lösliches Quecksilberrhodanid. Wird aber ein Gemisch von Thiosulfat und Rhodanid in dieser Weise behandelt, so enthält die Lösung nicht mehr alles Rhodan, weil die bei der Reaktion:

$$Na_2S_2O_3 + HgCl_2 + H_2O = HgS + Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

frei werdende Salzsäure aus dem Quecksilberrhodanid einen Teil Rhodanwasserstoff frei macht, der sich verflüchtigt. Die Zersetzung des Thiosulfats muß daher in alkalischer Lösung vorgenommen werden. Eine solche erhält man durch Auflösen von Mercurichlorid in Magnesiumchlorid und Zusatz von Magnesia; die Magnesia scheidet kein Quecksilberoxyd aus, und die Mischung zersetzt Thiosulfat vollständig:

$$Na_2S_2O_3 + HgCl_2 + MgO = HgS + 2\,NaCl + MgSO_4,$$

während Rhodanid nicht davon angegriffen wird.

Ausführung. — Man bestimmt in einer Probe des Gemisches durch Destillation mit Aluminium und Salzsäure den der Summe von Thiosulfat und Rhodanid entsprechenden Jodverbrauch (nach k). Eine andere Probe wird auf Zusatz der Mercuri-Magnesiumchloridmischung und einer kleinen Menge Magnesia ungefähr 10 Minuten lang gekocht, das Ganze auf ein bestimmtes Volum gebracht und ein aliquoter Teil der filtrierten Lösung, die nur noch Rhodan als Quecksilberrhodanid enthält, in den mit Aluminium beschickten Destillierkolben eingefüllt. Man destilliert auf Zusatz von Salzsäure; hierbei muß vorsichtig erhitzt werden, weil in Gegenwart von Mercurichlorid stürmische Wasserstoffentwicklung eintritt. Die Schwefelwasserstoffentwicklung tritt erst allmählich ein, nachdem der größte Teil des Mercurichlorids unter Abscheidung von Quecksilber reduziert ist. Aus dem gefundenen Jodverbrauch ergibt sich die behandelte Menge Rhodanid.

Ein Zahlenbeispiel diene zur Erläuterung des Gesagten.

1. Bestimmung des Gesamtjodverbrauchs. — 50 ccm einer Lösung, die 0,0485 g KCNS und 0,0390 $Na_2S_2O_3$ enthielt, wurden mit Aluminium und 50 ccm 4 n-HCl $^1/_2$ Stunde lang im Apparate destilliert. Vorlagen 2 und 3 enthielten zusammen 30 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, Vorlage 4 enthielt 10 ccm $^1/_{20}$ n-Thiosulfat. Nachdem nach beendeter Destillation der Inhalt der drei Vorlagen vereinigt worden war, wurden bei der Titration des Jodüberschusses noch 10 ccm $^1/_{20}$ n-Thiosulfat verbraucht, so daß der Gesamt-

Thiosulfatverbrauch (10 + 10) ccm $^1/_{20}$ n- oder 10 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat, demnach der Jodverbrauch für Thiosulfat + Rhodanid 30 — 10 = 20 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung betrug.

2. Rhodanbestimmung. — 100 ccm der Mischung (unter 1.), die also 2 . 0,0485 g KCNS enthielt, wurden mit 25 ccm einer Mercuri-Magnesiumchloridmischung, die in bezug auf $HgCl_2$ $^1/_{10}$ normal war, auf Zusatz von ca. 0,25 g MgO 12 Minuten lang gekocht, abgekühlt, auf 200 ccm aufgefüllt und filtriert.

100 ccm des Filtrats, die also 0,0485 g KCNS enthielten, wurden $^1/_2$ Stunde lang mit 50 ccm 4 n-HCl über Aluminium destilliert. Die Vorlagen 2 und 3 enthielten zusammen 30 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, Vorlage 4 enthielt 10 ccm $^1/_{20}$ n-Thiosulfat. Der vereinigte Inhalt der drei Vorlagen erforderte bei der Titration noch 29,9 ccm $^1/_{20}$ n-Thiosulfat; der Gesamtverbrauch an Thiosulfat war demnach 10 + 29,9 = 39,9 ccm $^1/_{20}$ n- oder 19,95 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat, so daß der Jodverbrauch 30 — 19,95 = 10,05 ccm $^1/_{10}$ n-Jod betrug. Dies entspricht nach S. 560

10,05 . 0,004859 = 0,0488 g KCNS anstatt der angewandten 0,0485 g.

3. Berechnung des Thiosulfats. — Nach 1. haben Thiosulfat und Rhodanid zusammen 20 ccm Jodlösung, nach 2. hat das Rhodanid allein 10,05 ccm Jodlösung verbraucht. Die Differenz 9,95 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung entspricht somit dem Gehalt an Thiosulfat. Die Reduktion des Thiosulfats durch nascierenden Wasserstoff erfolgt nach dem Schema:

$$\underset{3\,.\,158,14}{3\,Na_2S_2O_3} + 8\,Al + 30\,HCl = 8\,AlCl_3 + 6\,NaCl + 9\,H_2O + 6H_2S,$$

somit entsprechen $2\,H_2S$ $1\,Na_2S_2O_3$; hiernach und nach der Gleichung:

$$H_2S + \underset{2\,.\,126,92}{2\,J} = 2\,HJ + S,$$

entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung $\left(=\frac{126,92}{10.1000}\text{ g J}\right)\frac{158,14}{4.10.1000}$ $= 0,003953$ g $Na_2S_2O_3$, und die gefundene Differenz 9,95 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung entspricht demnach 0,00393 g $Na_2S_2O_3$ anstatt der angewandten 0,0390 g.

Technische Analyse der Schwefellaugen nach Mond und Lunge.

Die zum Zweck der Schwefelregeneration aus den Rückständen der Leblancschen Sodafabrikation dargestellten gelben Schwefellaugen enthalten hauptsächlich Calciumthiosulfat, Calciumpolysulfide und Calciumhydrosulfid. Für die laufenden Untersuchungen genügt es anzunehmen, daß von den Polysulfiden nur das Disulfid, CaS_2, vorhanden ist, da die Laugen nur sehr kleine Mengen Schwefel mehr enthalten, als dieser Formel entspricht, so daß es sich praktisch um die Bestimmung von CaS_2O_3, CaS_2 und $Ca(HS)_2$ handelt.

Der Zweck der Analyse ist, festzustellen, ob das Mengenverhältnis zwischen Thiosulfat und Polysulfid bzw. Hydrosulfid sich möglichst demjenigen nähert, welches beim Zersetzen der Lauge mit Salzsäure die größte Ausbeute an gefälltem Schwefel liefert.

Bestimmung des Gesamtschwefels und der drei genannten Schwefelverbindungen. Beim Titrieren einer Probe der Lauge mit Jod finden folgende Reaktionen statt:

$$\underset{4.32\,\text{g S}}{2(CaS_2O_3)} + \underset{2.127}{2\,J} = CaS_4O_6 + CaJ_2 \quad \text{(I)}$$

$$\underset{2.32\,\text{g S}}{CaS_2} + \underset{2.127}{2\,J} = CaJ_2 + 2\,S \quad \text{(II)}$$

$$\underset{2.32\,\text{g S}}{Ca(HS)_2} + \underset{4.127}{4\,J} = CaJ_2 + 2\,S + 2\,HJ. \quad \text{(III)}$$

Durch Zersetzung des $Ca(HS)_2$ wird die Lösung sauer (Gleichung III). Titriert man den Jodwasserstoff mit Natron-

lauge, so läßt sich daraus die Menge $Ca(HS)_2$ berechnen (vgl. S. 543).

Zersetzt man eine andere Probe mit Zinklösung und filtriert das aus der Zersetzung von CaS_2 und $Ca(HS)_2$ herrührende Schwefelzink samt dem ausgeschiedenen Schwefel ab, so findet man durch Titration des Filtrates mit Jodlösung die Menge des Thiosulfats.

1. 6,4 ccm Lauge versetzt man mit Natriumacetatlösung, darauf mit überschüssiger Lösung von Zinksulfat, verdünnt auf 200 ccm und filtriert durch ein trocknes Filter. 100 ccm Filtrat werden auf Zusatz von Stärke mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung titriert, wovon x ccm verbraucht werden.

2. 3,2 ccm Lauge verdünnt man auf 100 ccm, titriert mit Jodlösung und verbraucht y ccm.

3. Die blaue Lösung wird durch einen Tropfen Thiosulfat entfärbt und auf Zusatz von Lackmustinktur oder Methylorange mit $^1/_{10}$ n-NaOH titriert, wovon man z ccm verbraucht.

Um mit Hilfe dieser drei Bestimmungen die Gesamtschwefelmenge S_G in 3,2 ccm Lauge zu berechnen, bezeichnet man zunächst die bei den einzelnen Reaktionen (I) (II) (III) verbrauchten Jodvolume mit m, n, o ccm, so daß also $x = m$, und

$$y = m + n + o, \text{ oder}$$

in Gramm Jod ausgedrückt, da 1 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung 0,0127 g J[1]) enthält,

$$\begin{array}{llll} \text{ccm } ^1/_{10} \text{ n-J} & \text{g J} & \text{g J} & \text{g J} \\ y \quad \text{entsprechen} & 0{,}0127\,m & +\ 0{,}0127\,n & +\ 0{,}0127\,o. \end{array} \quad \text{(IV)}$$

Aus Gleichung (I) folgt die Proportion:

$$\begin{array}{llll} \text{g J} & \text{g S} & & \text{g S} \\ 127 & : 2\,.\,32 & = 0{,}0127\,m & : 0{,}0064\,m. \end{array}$$

1) Der Vereinfachung halber werden, weil für die Praxis genügend, die Atomgewichte $J = 127$, $S = 32$ eingesetzt.

Aus Gleichung (II):

$$\begin{array}{llll} \text{g J} & \text{g S} & & \text{g S} \\ 127 : & 32 & = 0{,}0127\,\text{n} : & 0{,}0032\,\text{n}. \end{array}$$

Aus Gleichung (III):

$$\begin{array}{llll} \text{g J} & \text{g S} & & \text{g S} \\ 127 : & 16 & = 0{,}0127\,\text{o} : & 0{,}0016\,\text{o}. \end{array}$$

Setzt man diese Gewichte Schwefel für die Gewichte Jod in die Beziehung (IV) ein, so erhält man:

$$\begin{array}{lllll} \text{ccm}\ ^1/_{10}\ \text{n-J} & & \text{g S} & \text{g S} & \text{g S} \\ \quad y & \text{entsprechen} & 0{,}0064\,\text{m} + & 0{,}0032\,\text{n} + & 0{,}0016\,\text{o}. \end{array}$$

Die Gesamtschwefelmenge wird also ausgedrückt durch:

$$S_G = 0{,}0032\left(2\,m + n + \frac{o}{2}\right) \text{g S}, \qquad \text{(V)}$$

und man hat nur noch m, n und o durch x, y und z auszudrücken. Oben wurde schon gefunden:

$$m = x.$$

Aus der acidimetrischen Bestimmung 3 ergibt sich:

$$\underset{2\,.\,40}{2\,NaOH} + 2\,HJ = 2\,NaJ + 2\,H_2O.$$

Aus dieser Gleichung und Gleichung (III) folgt:

$$\underset{2\,.\,40}{2\,NaOH} = 2\,HJ = \underset{4\,.\,127}{4\,J},$$

oder 1 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge (= 0,004 g NaOH) = 2 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung (= 2 . 0,0127 g J), also die verbrauchten z ccm Natronlauge = 2 z ccm Jodlösung, die nach Gleichung (III) verbraucht wurden und die mit o bezeichnet wurden; es ist also:

$$o = 2\,z.$$

Um nun noch n durch x, y, z auszudrücken, setzt man die für m und o gefundenen Werte in die Gleichung

$y = m + n + o$ ein und erhält $y = x + n + 2\,z$, woraus:

$$n = y - x - 2\,z.$$

Setzt man nun die Werte für m, n und o in Gleichung (V) ein, so ergibt sich:

$$S_G = 0{,}0032\,(x + y - z)\text{ g Schwefel in 3,2 ccm Lauge.}$$

Der Gesamtschwefel x_1 in 1 Liter Lauge beträgt daher nach der Proportion:

$$3{,}2 : 0{,}0032\,(x + y - z) = 1000 : x_1;\ x_1 = (x + y - z)\text{ g}.$$

Bestimmung der selenigen Säure.

Selenige Säure wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoff, oder mit Jodkalium in Gegenwart von Säure, zu Selen reduziert unter Abscheidung von Jod nach der Gleichung:

$$\underset{4\,.\,127{,}93}{4\,HJ} + \underset{111{,}2}{SeO_2} = Se + 2\,H_2O + 4\,J. \qquad (1)$$

Beim Überdestillieren in Jodkaliumlösung geht jedoch nicht alles Jod über, so daß eine direkte Titration des Jods nicht zum Ziele führt.

Nach F. A. Gooch und A. W. Peirce [1]) fügt man eine gemessene, mehr als zur Zersetzung der selenigen Säure hinreichende Menge Jodkalium hinzu und bestimmt die Menge des nicht verbrauchten Jodkaliums, indem man dieses auf Arsensäure einwirken läßt und die dabei gebildete arsenige Säure mit Jod titriert. Die Reduktion der Arsensäure erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,HJ + H_3AsO_4 = H_3AsO_3 + H_2O + 2\,J. \qquad (2)$$

Befinden sich selenige Säure, Jodwasserstoff und Arsensäure zusammen, so kann man annehmen, die leicht reduzierbare selenige Säure zersetzt zunächst den ihr nach Gleichung (1) entsprechenden Teil Jodkalium, und der Rest des Jodkaliums zersetzt die ihm entsprechende Menge der schwerer reduzierbaren arsenigen Säure nach Gleichung (2).

Man bringt die Lösung der selenigen Säure in einen Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt, gibt ein ge-

1) Zeitschr. f. anorgan. Ch. 11, 249 (1896).

messenes Volum Jodkaliumlösung von bekanntem Wirkungswert hinzu und darauf eine Lösung, die ca. 2 g Monokaliumarsenat, KH_2AsO_4 und 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1) enthält. Nachdem man, um das Stoßen zu verhindern, einige Siedesteinchen in den Kolben gebracht und, um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, einen Trichter oder dgl. in den Kolbenhals gehängt hat, kocht man die etwa 100 ccm betragende Lösung zur Verjagung des freien Jods bis auf ungefähr 35 ccm ein. Die zurückbleibende Lösung wird nach dem Abkühlen mit Kalilauge zuerst annähernd, danach mit konzentrierter Kaliumhydrocarbonatlösung vollständig neutralisiert und mit noch 20 ccm dieser Lösung im Überschuß versetzt. Alsdann titriert man, nach Zusatz von Stärke, die arsenige Säure mit Normaljodlösung.

Zur Feststellung des Wirkungswertes der Jodkaliumlösung kocht man unter den gleichen Versuchsbedingungen dieselben Mengen Jodkalium- und Arsenatlösung wie vorhin und titriert mit Jodlösung. Werden hierbei V_1 und bei dem eigentlichen Versuch vorhin V_1' ccm Jodlösung verbraucht, so entsprechen $(V_1 - V_1')$ ccm Jodlösung der angewandten selenigen Säure.

Nach der Gleichung für die Reduktion der Arsensäure durch Jodwasserstoff:

$$\underset{2\,.\,127{,}93}{2\,HJ} + H_3AsO_4 = H_3AsO_3 + H_2O + 2\,J,$$

und der Gleichung für die Oxydation der arsenigen Säure durch Jod bei der Titration:

$$H_3AsO_3 + \underset{2\,.\,126{,}92}{2\,J} + H_2O = H_3AsO_4 + 2\,HJ$$

entsprechen 126,92 g verbrauchtes Jod 127,93 g HJ, der zur Reduktion der Arsensäure verbraucht wurde; da 1 ccm n-Jodlösung 0,12692 g Jod enthält, so entsprechen $(V_1 - V_1')$ ccm Jod 0,12793 $(V_1 - V_1')$ g HJ, der von der selenigen Säure verbraucht wurde. Hieraus und aus der Gleichung (1) folgt die Proportion:

$$\begin{array}{ll} \text{g HJ} & \text{g } SeO_2 \\ 4 \,.\, 127{,}93 : & 111{,}2 = 0{,}12793\,(V_1 - V_1') : x, \text{ woraus} \end{array}$$
$$x = 0{,}0278\,(V_1 - V_1') \text{ g } SeO_2.$$

Die Einwage kann zwischen 0,1 und 0,3 g SeO_2 betragen; von Jodkalium nimmt man ungefähr die 10fache Menge; die angegebene Menge Arsenat ist die gleiche für alle Einwagen.

Dieselbe Methode eignet sich auch zur Bestimmung der Chlorate.

Selensäure muß zuerst zu seleniger Säure reduziert werden, weil sie schwerer vom Jodwasserstoff reduziert wird und dieser daher schon auf die Arsensäure einwirkt, ehe die Selensäure vollständig reduziert ist. Wollte man die Reduktion, wie gewöhnlich, mit Chlorwasserstoffsäure bewirken, so würde sich bei dem langen Kochen zur Vertreibung des Jods Arsentrichlorid verflüchtigen. Arsentribromid ist unter denselben Bedingungen nicht flüchtig; man kocht daher die Selensäure auf Zusatz von 1 g KBr und 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1), bis die anfangs 60 bis 100 ccm betragende Lösung, nachdem sie farblos geworden war, sich wieder bräunlich zu färben beginnt; dieser Punkt ist leicht zu erkennen, und man muß bis dahin erhitzen, weil man sonst kein Erkennungszeichen dafür hat, daß alles freie Brom verjagt ist. Die neue Färbung tritt ein, wenn das Volum sich auf ungefähr 35 ccm verringert hat. Mit der abgekühlten, selenige Säure enthaltenden Lösung verfährt man nach S. 566.

Bestimmung der selenigen Säure nach J. F. Norris und H. Fay[1]).

Beim Vermischen konzentrierter Lösungen von seleniger Säure und Natriumthiosulfat scheidet sich Selen ab, und die Lösung wird alkalisch nach der Gleichung:

$$H_2SeO_3 + 4\,Na_2S_2O_3 + H_2O = 2\,Na_2S_4O_6 + Se + 4\,NaOH.$$

1) Americ. Chem. Journ. 18, 703 (1896); 23, 119 (1900).



Sind die Lösungen verdünnt, so fällt kein Selen aus, aber die Reaktion verläuft nur bis zu einem Gleichgewichtszustande, weil das entstehende NaOH einen Teil der selenigen Säure neutralisiert, der dann nicht in Reaktion tritt. In Gegenwart eines großen Überschusses von Salzsäure verläuft die Reaktion in der Weise, daß 1 Molekül selenige Säure genau 4 Moleküle Thiosulfat zersetzt; dabei fällt kein Selen aus, sondern es bildet sich Natriumselenopentathionat nach der Gleichung:

$$\underset{111,2\ SeO_2}{H_2SeO_3} + \underset{4\,.\,158,14}{4\,Na_2S_2O_3} + 4\,HCl = Na_2S_4SeO_6 + Na_2S_4O_6 + 4\,NaCl + 3\,H_2O.$$

Auf diese Reaktion haben die genannten Autoren die Bestimmung gegründet, indem sie Thiosulfat im Überschuß hinzufügen und den Überschuß mit Jodlösung zurücktitrieren.

Die günstigsten Versuchsbedingungen sind folgende. Man verdünnt die 0,03 bis 0,1 g SeO_2 in etwa 10 ccm enthaltende Lösung mit Eiswasser auf rund 300 ccm, fügt 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) und so viel $^1/_{10}$ n-Thiosulfat hinzu, daß nur einige Kubikzentimeter Überschuß verbleiben, und titriert den Überschuß, unter Zusatz von Stärke, sofort[1]) zurück. Die Jodstärkereaktion ist in einer kalten Flüssigkeit, wie hier, empfindlicher als bei gewöhnlicher Temperatur; daher empfiehlt es sich, das Thiosulfat mit der Jodlösung ebenfalls bei niedriger Temperatur (etwa 3°) einzustellen. Da in saurer Lösung titriert wird, so muß das zur Bereitung der Jodlösung benutzte Jodkalium jodatfrei sein, (S. 467). Die Titration des Thiosulfatüberschusses in Gegenwart der Salzsäure verläuft bei der angewandten

1) In Classens Ausgew. Meth. I., 191, ist infolge Benutzung eines ungenauen Referates gesagt, die Lösung solle vor der Titration 24 Stunden stehen. Auf diesen Irrtum wurde durch eine freundliche Privatmitteilung von Prof. H. P. Talbot, Boston, aufmerksam gemacht, so daß eine Berichtigung schon im 2. Band, S. 788, des genannten Werkes erfolgen konnte.



Verdünnung und der niedrigen Temperatur ohne Störung, wovon die Autoren sich überzeugt haben.

Sind die Thiosulfat- und die Jodlösung beide $^1/_{10}$-normal, werden V_t ccm Thiosulfat zugesetzt und V_l ccm Jod bei der Titration verbraucht, so sind $(V_t - V_l)$ ccm $^1/_{10}$-Thiosulfat von der selenigen Säure zersetzt worden. Da 1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat 0,015814 g $Na_2S_2O_3$ enthält, so ergibt sich aus der vorstehenden Gleichung die Proportion:

$$\begin{array}{ll} \text{g } Na_2S_2O_3 & \text{g } SeO_2 \\ 4 \,.\, 158{,}14 : & 111{,}2 = (V_t - V_l)\, 0{,}015814 : x, \text{ woraus} \end{array}$$

$$x = 0{,}00278\,(V_t - V_l) \text{ g } SeO_2.$$

Norris und Fay konnten aufgrund ihrer Versuche die Methode als eine der schärfsten jodometrischen Methoden bezeichnen.

Selensäure muß vorher mit Salzsäure zu seleniger Säure reduziert werden. Man kocht die mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure versetzte und auf 100 ccm verdünnte Lösung eine Stunde lang, wobei das Volum nicht unter 75 ccm sinken darf, um Verlust an Selen zu vermeiden. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Eiswasser verfährt man mit der Lösung, wie oben beschrieben.

Um selenige Säure und Selensäure nebeneinander zu bestimmen, verfährt man zuerst wie zur Bestimmung der selenigen Säure allein; die Selensäure reagiert dabei nicht mit dem Thiosulfat. In einer zweiten Probe reduziert man die Selensäure, wie angegeben, und bestimmt die nun vorhandene gesamte selenige Säure; die Selensäure läßt sich aus der Differenz berechnen.

Bestimmung der tellurigen Säure.

Nach B. Brauner [1]) reduziert man die salzsaure Lösung der tellurigen Säure [2]) mit Stannochlorid, von dem man einen Überschuß hinzufügt:

1) Monatsh. f. Chemie 11, 526 (1891).

2) Die konzentrierte, grünlichgelbe Lösung enthält hauptsächlich Tellurtetrachlorid, die verdünnte, farblose enthält tellurige Säure neben Salzsäure.

$$TeCl_4 + SnCl_2 = Te + 2\,SnCl_4, \qquad (1)$$

$$\underset{159{,}5\text{ g }TeO_2}{H_2TeO_3} + 4\,HCl + \underset{2\,.\,189{,}92}{2\,SnCl_2} = Te + 2\,SnCl_4 + 3\,H_2O, \qquad (2)$$

und titriert den Überschuß mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung zurück:

$$\underset{189{,}92}{SnCl_2} + \underset{2\,.\,126{,}92}{2\,J} + 2\,HCl = SnCl_4 + 2\,HJ. \qquad (3)$$

Zur Herstellung der Zinnlösung bereitet man zunächst fein zerteiltes Zinn, indem man Bancazinn in einer alten Porzellanschale bis zum Schmelzen erhitzt und dann, nach Entfernung der Lampe mit einem Porzellanpistill zerreibt, bis es in Form feiner Körnchen erstarrt ist. Dieses Zinnpulver erwärmt man in einem geräumigen Kolben mit reiner Salzsäure von gewöhnlicher Konzentration, bis die Gasentwicklung aufhört, und gießt die Stannochloridlösung ab. Zu 150 ccm dieser Lösung setzt man noch 450 ccm derselben Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter, oder auch auf ein größeres Volum, je nachdem man größere oder kleinere Mengen Tellur bestimmen will.

Um den Stannochloridgehalt möglichst unverändert zu erhalten, muß man die Lösung vor dem Zutritt der Luft schützen. Petroleum oder Benzol, die man darüber schichtete, haben sich als unwirksam erwiesen. Am besten bewahrt man die Lösung in einer Flasche, wie in Fig. 25 (S. 138) auf und verbindet die Flasche mittels eines durch den Stopfen gehenden Rohres entweder mit der Leuchtgasleitung oder mit einem kleinen selbstregulierenden Kohlendioxyd- oder Wasserstoffentwickler. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln bleibt aber der Titer nicht konstant, sondern muß von Zeit zu Zeit kontrolliert werden.

Ausführung. Man bringt die salzsaure Lösung des Tellurdioxyds in einen Meßkolben von 100 ccm, erwärmt und läßt die Zinnlösung aus der Bürette zufließen. Sobald das Stannochlorid vorwaltet, klärt sich die bis dahin von fein zerteiltem Tellur getrübte Lösung, besonders nach dem Aufkochen. Bringt ein weiterer Zusatz von Zinnlösung

keine Trübung mehr hervor, so verdünnt man mit luftfreiem Wasser bis ungefähr zur Marke und verdrängt die Luft aus dem Kolbenhalse durch Zusatz von etwas Natriumhydrocarbonat. Das verbrauchte Volum Stannochlorid sei V_z. Während der Kolben sich abkühlt, ermittelt man den Gehalt der Stannochloridlösung durch Titration mit Jod (s. unten). Zu dem auf gewöhnliche Temperatur abgekühlten Inhalt des Kolbens fügt man Wasser bis zur Marke, mischt und entnimmt von der vollständig geklärten oder durch ein Schnellfilter gegossenen Lösung einen aliquoten Teil, den man nach Zugabe von Stärke mit der Jodlösung bis auf blau titriert, wobei V_i' ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung verbraucht werden.

Den Wirkungswert der Zinnlösung ermittelt man, indem man einige Kubikzentimeter davon in Wasser fließen läßt, Stärke zusetzt und mit Jod titriert.

Aus dieser Titration und aus Gleichung (3) ergibt sich:

$$1 \text{ ccm } SnCl_2 = V_i \text{ ccm } {}^1/_{10} \text{ n-J} = 0{,}012692 \,.\, V_i \text{ g J} = \frac{0{,}018992}{2} V_i \text{ g } SnCl_2. \qquad (4)$$

Die zugesetzten V_z ccm $SnCl_2$ enthalten also

$$\frac{0{,}018992\, V_i V_z}{2} \text{ g } SnCl_2.$$

Die beim Zurücktitrieren verbrauchten V_i' ccm Jod entsprechen nach (4), $\frac{0{,}018992\; V_i'}{2}$ g $SnCl_2$; somit sind verschwunden $\frac{0{,}018992}{2}$ $(V_i V_z - V_i')$ g $SnCl_2$, die von der tellurigen Säure oxydiert worden sind. Hieraus und aus Gleichung (2) ergibt sich die Proportion:

$$\underset{2\,.\,189.92}{\text{g } SnCl_2} : \underset{159{,}5}{\text{g } TeO_2} = \frac{0{,}018992}{2} (V_i V_z - V_i') : x, \text{ woraus}$$

$x = 0{,}00399\ (V_i V_z - V_i')$ g TeO_2 in dem aliquoten Teil des Filtrates, der mit Jod titriert wurde.

Die Methode gibt annähernd genaue Resultate; die Hauptfehlerquelle besteht in der Oxydierbarkeit der Stannolösung während des Aufkochens und bei der Filtration und hat zur Folge, daß der Überschuß des Stannochlorids etwas zu niedrig, der Tellurgehalt daher etwas zu hoch gefunden wird.

Bestimmung der tellurigen Säure nach J. F. Norris und H. Fay [1]). Bei der Titration mit Permanganat nach Brauner (S. 404) dürfen keine Halogene zugegen sein; salzsaure Lösungen müssen daher durch Abdampfen mit Schwefelsäure in schwefelsaure umgewandelt werden. Um diese Operation zu vermeiden, haben Norris und Fay die Oxydation der tellurigen Säure durch Permanganat in alkalischer Lösung beibehalten, titrieren aber den Überschuß des Permanganats nicht mit Oxalsäure und Permanganat, sondern mit Jod und Thiosulfat zurück. Die Berechnung gründet sich auf folgende Reaktionen.

Permanganat scheidet aus Jodkalium, das im Überschuß hinzugefügt wird, in Gegenwart von Schwefelsäure Jod aus nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 10\,KJ + 8\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 6\,K_2SO_4 + 8\,H_2O + 10\,J. \qquad (1)$$

Auf 2 Moleküle $KMnO_4$ werden also 10 Atome Jod frei.

Permanganat wird von telluriger Säure in alkalischer Lösung nur bis zur Bildung von Mangandioxyd reduziert:

$$2\,KMnO_4 + 3\,TeO_2 = K_2O + 2\,MnO_2 + 3\,TeO_3, \qquad (2)$$

und wird diese Mischung mit Jodkalium im Überschuß und mit Schwefelsäure versetzt, so werden, vorausgesetzt daß kein Permanganat im Überschuß vorhanden ist, nach der Reaktion:

$$2\,MnO_2 + 4\,KJ + 4\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 4\,H_2O + 4\,J \qquad (3)$$

auf 2 Moleküle MnO_2 nur 4 Atome Jod frei. Das Jod wird in beiden Fällen mit Thiosulfat titriert.

1) Americ. Chem. Journ. **20**, 278 (1898).

Versetzt man nun eine gewisse Menge Permanganat mit Schwefelsäure, fügt Jodkalium im Überschuß hinzu und bestimmt das ausgeschiedene Jod nach (1), und setzt man bei einem anderen Versuch zur gleichen Menge Permanganat Natronlauge und tellurige Säure, aber von dieser nur so viel, daß etwas Permanganat unzersetzt bleibt, so wird ein der tellurigen Säure entsprechender Teil Permanganat zersetzt und die entsprechende Menge MnO_2 abgeschieden nach (2). Wenn man jetzt Jodkalium und Schwefelsäure hinzufügt, so rührt das ausgeschiedene Jod zum Teil von der Einwirkung des unzersetzten Permanganats, nach Gleichung (1) her, zum Teil aber von der Einwirkung des Mangandioxyds, nach Gleichung (3). Da nun nach (3) verhältnismäßig weniger Jod abgeschieden wird als nach (1), so wird bei dem zweiten Versuch weniger Jod gefunden als beim ersten. Die Differenz 10 At. J — 4 At. J = 6 At. Jod entspricht nach Gleichung (2) den 3 Molekülen TeO_2, so daß also für je 6 At. Jod, die weniger gefunden werden, 3 Moleküle TeO_2, oder auf 2 At. Joddefizit 1 Molekül TeO_2 zu rechnen ist.

Zur Ausführung der Bestimmung bedarf man einer $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung, einer Lösung von etwa 7 g $KMnO_4$ im Liter, einer 10prozentigen Natronlauge und einer 20prozentigen Jodkaliumlösung.

20 ccm Permanganat werden mit Eiswasser auf 400 ccm verdünnt, mit 10 ccm Jodkaliumlösung und darauf mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, daß die Lösung klar wird; das im überschüssigen Jodkalium gelöste Jod wird mit der Thiosulfatlösung titriert, wovon V_t ccm verbraucht werden.

Man versetzt die Lösung der tellurigen Säure (enthaltend annähernd 0,15 g TeO_2) mit etwa 20 ccm Natronlauge, fügt genau 20 ccm Permanganat hinzu, verdünnt mit Eiswasser, versetzt mit Jodkalium und Schwefelsäure und titriert mit Thiosulfat, wovon V_t' ccm verbraucht werden. Da 1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat 0,012692 g Jod entspricht, so beträgt das Joddefizit 0,012692 $(V_t - V_t')$ g Jod. Wie

oben abgeleitet, entsprechen 2 At. Jod einem Molekül TeO_2, daraus ergibt sich die Proportion:

$$\overset{\text{g J}}{2 \,.\, 126{,}92} : \overset{\text{g TeO}_2}{159{,}5} = 0{,}012692\,(V_t - V_t') : x, \qquad (4)$$

woraus $x = 0{,}0798\,(V_t - V_t')$ g TeO_2.

Ist die Thiosulfatlösung nicht genau $^1/_{10}$ normal, entspricht also 1 ccm nicht 0,012692 g sondern a g Jod, so tritt die Zahl a an Stelle der Zahl 0,012692 in der Proportion (4).

Das Volum 20 ccm Permanganat, welches vorhin zur alkalischen Lösung gefügt wurde, genügt für 0,15 g TeO_2; bei größeren Mengen telluriger Säure muß natürlich mehr Permanganat zugesetzt werden, so daß die Lösung über dem Mangandioxydniederschlage rot erscheint. Waren hierzu z. B. 25 ccm Permanganat erforderlich, so muß anstatt V_t das Volum $\frac{25}{20} V_t$ in die Formel eingesetzt werden.

Wichtige Versuchsbedingungen sind, daß die Lösung, in der die Oxydation des TeO_2 durch $KMnO_4$ erfolgt, stark alkalisch ist; ferner, daß die Lösung stark verdünnt und kalt ist, damit die aus dem KJ durch die Schwefelsäure frei gemachte Jodwasserstoffsäure nicht reduzierend auf die gebildete Tellursäure einwirken kann.

Bestimmung des Ozons.

In ozonisierter Luft oder in ozonisiertem Sauerstoff ist immer nur ein geringer Teil des Sauerstoffs in Ozon umgewandelt. Die Bestimmung gründet sich auf die Einwirkung des Ozons auf Jodkaliumlösung, wobei unter Rückbildung von Sauerstoff Jod ausgeschieden wird:

$$\underset{48}{O_3} + \underset{2\,.\,126{,}92\ J}{2\,KJ} + H_2O = O_2 + 5\,KOH + 2\,J.$$

Das Jod wird mit Thiosulfat titriert, und da 1 ccm

$^1/_{10}$ n-Thiosulfat 0,012692 g Jod entspricht (S. 452), so ergibt sich aus der Proportion:

$$\begin{array}{ccc} g\ J & & g\ O_3 \\ 2\,.\,126{,}92 & : & 48 \end{array} = 0{,}012692 : x,$$

woraus $x = 0{,}0024$ g O_3, daß 1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat 0,0024 g Ozon entspricht.

Es ist lange darüber gestritten worden, ob die Jodkaliumlösung bei der Absorption des Ozons neutral oder sauer sein muß. In saurer Lösung erhält man $1^1/_2$ mal so hohe Resultate als in neutraler; daß die mit neutraler Lösung erhaltenen Werte aber die richtigen sind, wurde durch A. Ladenburg und R. Quasig[1]) dadurch entschieden, daß sie die titrimetrisch gefundenen Werte mit den aus direkter Wägung des Ozons erhaltenen verglichen, während man bis dahin mit Gasgemischen von unbekanntem Ozongehalt gearbeitet hatte[2]). Die Wägemethode besteht im Prinzip in folgendem. Man füllt eine Glaskugel von bekanntem Volum mit reinem Sauerstoff und bestimmt das Gewicht des Gases. Darauf füllt man die Kugel unter denselben Temperatur- und Druckbedingungen, wie vorhin, mit ozoniertem Sauerstoff und wägt wieder. Die Gewichtszunahme mit 3 multipliziert ist das Gewicht des Ozons, wie sich aus folgendem ergibt. In beiden Fällen enthält die Kugel die gleiche Anzahl Gasmoleküle (nach der Hypothese von Avogadro). Der ozonhaltige Sauerstoff unterscheidet sich von dem reinen Sauerstoff nur dadurch, daß ein Teil der Moleküle aus drei Atomen, anstatt aus zwei Atomen Sauerstoff besteht. Das Mehrgewicht bei der zweiten Wägung rührt also von diesen dritten Atomen her; man braucht daher das Gesamtgewicht der dritten Atome, d. h.

---

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. **34**, 1184 (1901); **36**, 115 (1903).

2) Auch in der großen Arbeit von B. C. Brodie (Phil. Trans. **62**, 435 [1873]), in der das verschiedene Verhalten der neutralen und sauren Jodkaliumlösung hervorgehoben wird, werden wohl Absorptionsapparate vor und nach dem Durchleiten des Gasgemisches gewogen, aber keine Gasvolume.

das Mehrgewicht, nur mit 3 zu multiplizieren, um das Gewicht des Ozons zu erhalten. Die schematische Figur 45 erleichtert die Vorstellung des Gesagten.

In der Praxis werden die Bestimmungen nur auf jodometrischem Wege ausgeführt. Man füllt eine mit zwei Glashähnen versehene Glaskugel von 400 bis 500 ccm Inhalt mit dem zu untersuchenden Gasgemisch, indem man entweder das Gas genügend lange hindurchleitet, oder indem man aus der mit Wasser gefüllten Kugel das Wasser durch das Gas verdrängt[1]). Man schließt beide Hähne, setzt durch kurzes Öffnen des oberen Hahnes das Gas unter Atmosphärendruck und verbindet das untere Hahnrohr mit einem Gummischlauch, in dessen anderes Ende man einen Trichter steckt. Indem man den Trichter hoch hebt, läßt man 20 bis 30 ccm Jodkaliumlösung von etwa 30% in die Kugel eintreten, verschließt, schüttelt stark und läßt $^1/_2$ Stunde lang stehen. Nach dieser Zeit sind die über der braunen Lösung schwebenden Nebel von J_2O_5, die sich durch die Einwirkung des Ozons auf freies Jod gebildet haben, absorbiert. Diese Nebenreaktion verursacht keinen merklichen Fehler. Man entleert nun die Kugel in einen Erlenmeyerkolben, spült mit Jodkaliumlösung und zuletzt mit Wasser nach, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und titriert mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat. Werden hiervon C_t ccm verbraucht, so enthielt das untersuchte Volum Gasgemisch 0,0024 C_t g Ozon.

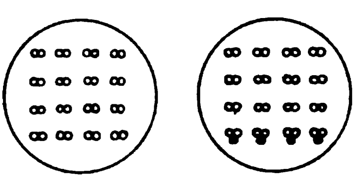


Fig. 45.

Der Ozongehalt eines Gasgemisches wird meist in Gramm auf 1 cbm Gasgemisch angegeben. Eine Korrektion auf Normaldruck und -temperatur hat keinen Wert, weil die

1) Nach R. Luther und J. K. H. Inglis (Zeitschr. f. physik. Chemie 43, 203 [1903]) wird Ozon auffallend langsam von Wasser aufgenommen, was F. P. Treadwell u. E. Anneler (Zeitschr. f. anorgan. Ch. 43, 86 [1906]) bestätigt haben.

der Bestimmungsmethode anhaftenden Fehlerquellen so groß sind, daß durch die Reduktion der Gasvolume keine höhere Genauigkeit erzielt wird[1]).

Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds.

Die jodometrische Bestimmung ist der Permanganatmethode (S. 389) nur in den Fällen vorzuziehen, wo das Wasserstoffsuperoxyd organische, also Permanganat verbrauchende Konservierungsmittel, wie Glycerin, Äther, Salicylsäure, enthält. Nach der Gleichung:

$$\underset{34{,}02}{H_2O_2} + 2\,KJ + H_2SO_4 = \underset{2\,.\,126{,}92}{2\,J} + K_2SO_4 + 2\,H_2O$$

entsprechen 126,92 g J 17,01 g H_2O_2; 0,012692 g Jod verbrauchen 1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat; somit entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat 0,001701 g H_2O_2.

Man kann in verschiedener Weise verfahren. Man löst 0,5 g Jodkalium in 50 ccm Wasser, säuert mit 1 ccm Schwefelsäure (1 : 4) an und erwärmt auf 40°; dann fügt man 5 ccm des vorher mit 50 ccm Wasser verdünnten Wasserstoffsuperoxyds unter Umrühren hinzu, läßt verschlossen 5 Minuten lang stehen und titriert mit Thiosulfat, gegen Ende unter Zusatz von Stärke. Das Anwärmen ist besonders für die Bestimmung sehr verdünnter Lösungen von H_2O_2 nötig, weil die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur zu langsam verläuft.

Man kann auch 1 ccm des Präparates zu 20 ccm Wasser hinzufügen, mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure ansäuern

---

1) Das von Stephan Jahn in den Ber. der deut. chem. Ges. 43, 2319 (1910) beschriebene Ozonometer ist ein Apparat, der sich nach freundlicher Privatmitteilung von Siemens & Halske zur genauen Bestimmung größerer Ozongehalte gut bewährt hat. Die Methode beruht darauf, ein bestimmtes Volum des ozonhaltigen Gases unter gewöhnlichen Luftdruck zu stellen, darauf das Ozon durch einen in den Apparat eingeschmolzenen, durch den Strom zum Glühen gebrachten Platindraht zu zersetzen und schließlich die Druckvermehrung zu messen, die das auf das ursprüngliche Volum zusammengedrückte Gas zeigt.

und 1 g Jodkalium in der Mischung auflösen; nach einer halben Stunde wird das ausgeschiedene Jod titriert.

J. Mc Lachlan [1]) hält die Permanganatmethode für gänzlich unzuverlässig, gibt indes keine Belege für diese Behauptung an.

Bestimmung des Mangansuperoxyds (Braunsteins).

Beim Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Salzsäure wird Chlor entwickelt nach der Gleichung:

$$\underset{86,93}{MnO_2} + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2. \qquad (1)$$

Fängt man das Chlor in überschüssiger Jodkaliumlösung auf, so wird Jod ausgeschieden, das im Überschuß von Jodkalium gelöst bleibt, und mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat titriert werden kann:

$$2\,Cl + 2\,KJ = 2\,KCl + \underset{2\,.\,126,92}{2\,J.} \qquad (2)$$

1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat entspricht 0,012692 g J; werden C ccm verbraucht, so ergibt sich aus den Gleichungen (1) und (2) die Proportion:

$$\underset{2\,.\,126,92}{\text{g J}} : \underset{86,93}{\text{g } MnO_2} = 0,012692\,C : x, \text{ woraus}$$

$$x = 0,004347\,C \text{ g } MnO_2.$$

Betrug die Einwage E g Mangansuperoxyd, so ergibt sich der Prozentgehalt von MnO_2 aus der Proportion:

$$E : \underset{}{\overset{\text{g } MnO_2}{0,004347\,C}} = 100 : x, \text{ woraus } x = \frac{0,4347\,C}{E}\ \%\ MnO_2.$$

Macht man die Einwage E = 0,4347 g, so gibt C ohne Rechnung Prozent MnO_2, an. Man verbraucht aber, wenn der Gehalt höher ist als 50%, mehr als 50 ccm Thiosulfat.

---

1) Proceedings Chem. Soc., London 19, 216 (1903).

Um mit einer Bürettenfüllung auszukommen, nimmt man E etwas kleiner als die Hälfte von 0,4347 g.

Zur Ausführung bringt man ungefähr 0,2 g des bei 100° 4 bis 6 Stunden lang getrockneten Braunsteins in das Zersetzungsgefäß des Apparates Fig. 38, S. 494, übergießt mit 25 ccm Salzsäure (1 : 2) und destilliert das Chlor, wie dort beschrieben, in die Jodkaliumlösung über, wobei man die Retorte in kaltes Wasser stellt. Die braune Jodlösung wird in einen Kolben entleert und sofort titriert.

Die vorhin beschriebene jodometrische Methode ist die genaueste unter allen Methoden zur Braunsteinanalyse, erfordert jedoch sehr sorgfältiges Arbeiten. In der Praxis wird häufiger eine auf der Titration mit Permanganat beruhende Methode angewandt, die der besseren Übersicht halber an dieser Stelle beschrieben wird.

Nach G. Lunge führt man diese von Levol und Poggiale angegebene Eisenvitriol-Methode in folgender Weise aus.

Titriert man ein bestimmtes Volum V einer beliebigen Lösung von Eisenvitriol mit n-$KMnO_4$ und verbraucht hierzu C ccm, so ergibt sich der Eisengehalt nach der Gleichung (S. 300):

$$\begin{array}{lll} 2\,KMnO_4 + & 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = \ldots\ldots. & (1) \\ 316.06 & 10\,.\,55{,}85\,Fe & \\ 1\text{ ccm n-} & 0{,}05585\,Fe & \end{array}$$

zu 0,05585 C g Fe in V ccm Eisenvitriollösung.

Erhitzt man ein gleiches Volum V Eisenvitriollösung auf Zusatz von Schwefelsäure mit Mangansuperoxyd unter Luftabschluß, so tritt folgende Zersetzung ein:

$$\begin{array}{ll} MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O. & (2) \\ 86{,}93\quad 2\,.\,55{,}85\,Fe & \end{array}$$

War Eisenvitriol im Überschuß vorhanden und verbraucht man zum Zurücktitrieren dieses Überschusses C′ccm n-$KMnO_4$, so sind also noch 0,05585 C′ g Fe vorhanden, und die Differenz 0,05585 (C — C′) g Fe ist bei der Reaktion (2)

aus dem Ferro- in den Ferrizustand übergeführt worden. Aus Gleichung (2) ergibt sich dann zur Berechnung des MnO_2 die Proportion:

$$\begin{array}{c} \text{g Fe} \quad \text{g } MnO_2 \\ 2\ .\ 55{,}85 : 86{,}93 = 0{,}05585(C - C') : x, \\ \text{woraus } x = 0{,}04346\ (C - C')\ \text{g } MnO_2. \end{array}$$

Benutzt man, was zweckmäßiger ist, $^1/_2$ n-Permanganat, so ist $x = 0{,}02173\ (C - C')$ g MnO_2.

Betrug die Einwage E g Substanz, so ergibt sich der Prozentgehalt aus der Proportion:

$$\begin{array}{ccc} \text{g Substanz} & & \text{g } MnO_2 \\ E & : & 0{,}02173(C - C') = 100 : x, \end{array}$$

$$\text{woraus } x = \frac{2{,}173}{E}\ (C - C')\ \%\ MnO_2.$$

$$\text{Nimmt man } E = \frac{2{,}173}{2} = 1{,}0866, \text{ so ist}$$

$$x = 2\ (C - C')\ \%\ MnO_2,$$

d. h. jedes Kubikzentimeter der Differenz zwischen den beiden verbrauchten Volumen $^1/_2$ n-$KMnO_4$ entspricht 2% MnO_2.

Ausführung. Zur Darstellung der Eisenvitriollösung vermischt man 500 ccm Wasser mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure, löst in der heißen Flüssigkeit 100 g Eisenvitriol auf und verdünnt auf 1 Liter; auf genaue Verhältnisse kommt es hierbei nicht an. Von dieser kalten Lösung titriert man 75 ccm (in 3 Pipettenfüllungen zu 25 ccm) mit der $^1/_2$ n-$KMnO_4$-Lösung und erhält C. Diese Titration muß unmittelbar vor oder nach der Bestimmung gemacht werden, weil die Ferrolösung nicht haltbar ist.

Man bringt 1,0866 g des getrockneten Braunsteins in den Ventilkolben (S. 309) oder besser in einen Kolben mit dem Contatschen Aufsatz (S. 310), mißt 75 ccm Eisenvitriollösung hinzu und erhitzt so lange, bis der unlösliche Rückstand nicht mehr dunkel gefärbt ist. Nach völligem Erkalten verdünnt man mit 100 ccm Wasser und titriert,

bis die Rosafärbung wenigstens $^1/_2$ Minute bestehen bleibt. Man verbraucht C′ ccm und berechnet, wie oben angegeben.

Bestimmung des Kupfers.

Die jodometrische Methode eignet sich sowohl zur Bestimmung kleiner als großer Kupfergehalte in Erzen, Kupferlaugen und auch zur Analyse des Metalls. Das Prinzip der Methode rührt von E. de Haen [1]) her und besteht in der Abscheidung von Jod aus Jodkalium durch Cuprisalz nach der Gleichung:

$$\underset{2\,.\,63{,}57\ Cu}{2\,CuSO_4} + 4\,KJ = Cu_2J_2 + 2\,K_2SO_4 + \underset{2\,.\,126{,}92}{2\,J.} \quad (1)$$

und in der Titration des Jods durch Thiosulfat. Ist das Thiosulfat genau $^1/_{10}$ normal, d. h. entspricht 1 ccm 0,012692 g J, so ergibt sich aus der vorstehenden Gleichung die Proportion:

$$\overset{g\ J}{126{,}92} : \overset{g\ Cu}{63{,}57} = 0{,}012692 : x, \quad \text{woraus} \quad x = 0{,}006357\ g\ Cu,$$

1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat entspricht also 0,006357 g Kupfer.

Gewöhnlich aber wird der Wirkungswert des Thiosulfates auf eine bekannte Menge reinen Kupfers eingestellt, wie unten gezeigt wird.

F. A. Gooch und F. H. Heath [2]) haben den Einfluß des Jodkaliumüberschusses, der Konzentration und den Einfluß von Säuren auf die Reaktion geprüft und geben als zweckmäßige Bedingungen folgende an. Die Lösung des Kupfersalzes, die bis zu 0,3 g Kupfer enthalten kann, mit nicht mehr als 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure oder stickstoffoxydfreier Salpetersäure (vgl. S. 583) oder 25 ccm 50 prozentiger Essigsäure, wird auf 100 ccm verdünnt und mit 5 g jodatfreiem Jodkalium versetzt; das freigemachte Jod wird in der gewöhnlichen Weise mit $^1/_{10}$ n-

1) Ann. Chem. u. Pharm. 91, 237 (1854).
2) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 55, 119 (1907).

Thiosulfat und Stärke titriert. Sollte die Endreaktion noch nicht eingetreten sein, wenn 25 ccm Thiosulfat zugesetzt sind, so fügt man vor Fortsetzung der Titration noch 2 bis 3 g Jodkalium hinzu.

L. Moser[2]) hat ebenfalls untersucht, wie die Resultate abhängen von der Verdünnung, der Menge des Jodkaliums, den Säuren und der Zeit, die vom Zusatz des Jodkaliums ab bis zur Titration vergeht; er hat die Kupferbestimmung auch in Gegenwart von Eisen und Arsen möglich gemacht.

Es hat sich ergeben, daß bei einer gewissen Verdünnung die Resultate gut, bei größerer aber zu niedrig sind. Man kann annehmen, daß sich zunächst Cuprijodid bildet, welches bei einer gewissen Verdünnung schnell in Cuprojodid und Jod zerfällt.

Der Zerfall des Cuprijodids wird aber in größerer Verdünnung verlangsamt, und Moser hat gefunden, daß in großer Verdünnung alles Cuprojodid gelöst und eine Flüssigkeit erhalten wird, welche die blaue Farbe des Cupriions zeigt, und in der kein freies Jod mit Stärke nachweisbar ist.

Als beste Verdünnung wurde gefunden ca. 0,15 g Cu in 50 ccm Wasser (s. weiter unten).

Die zugesetzte Jodkaliummenge ist sowohl in neutraler als auch in saurer Lösung nahezu ohne Einfluß auf das Resultat. 0,2 g KJ genügen für 0,15 g Cu (s. weiter unten).

Über den Einfluß der Säuren auf die Reaktion zwischen Cuprisalz und Jodkalium gehen die Angaben in der Literatur auseinander (vgl. S. 582). Am besten ist es jedenfalls, keine Salpetersäure anzuwenden, weil die Gefahr einer Jodausscheidung durch niedrige Stickstoffoxyde vorliegt, und ebenfalls keine Salzsäure, weil diese nach Moser zersetzend auf das Cuprojodid einwirkt. Ein Zusatz von Schwefelsäure dagegen ist förderlich, weil dadurch die Zersetzung des Cuprijodids begünstigt wird, während die Säure auf das Cuprojodid nicht einwirkt.

---

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 43, 597 (1904).



Was die Zeit anlangt, in der die Reaktion zwischen Cuprisalz und Jodkalium vollständig ist, so genügen für gewöhnliche Kupfersalze zwei Minuten; bei komplexen Salzen muß man mit der Titration etwas länger warten (s. weiter unten).

Aufgrund seiner Untersuchungen empfiehlt nun Moser mit Lösungen, die nur Kupfer enthalten, in folgender Weise zu verfahren.

Man löst in einer Stöpselflasche von 300 ccm Inhalt ungefähr 0,6 g Kupfervitriol (= 0,15 g Cu) in 50 ccm Wasser, fügt 5 ccm 10 n-Schwefelsäure (spez. Gew. 1,29) und 2 g festes Jodkalium hinzu und läßt unter oftmaligem Umschütteln 2 Minuten stehen. Alsdann titriert man unter Schwenken des Gefäßes mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat langsam bis auf schwach gelb, fügt Stärkelösung hinzu und titriert bis auf farblos.

Der Säurezusatz kann unterbleiben, wenn die Kupferlösung konzentrierter ist, z. B. 0,3 g Cu in 50 ccm Lösung; doch schadet er auch in diesem Falle nicht.

Jodometrische Bestimmung des Kupfers in Gegenwart von Eisen und Arsen.

Neben Eisen. Die vorhin beschriebene Methode ist in Gegenwart von Eisen nicht anwendbar, weil Ferrisalze aus Jodkalium Jod abscheiden; die Reaktion ist jedoch erst bei 40 bis 50° vollständig, während die Umsetzung beim Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur praktisch vollständig ist. Um das Eisen unschädlich zu machen, führt Moser das Ferriion in ein komplexes Ion über, indem er Natriumpyrophosphat zur Kupfer-Eisenlösung hinzufügt.

Eine konzentrierte Lösung von Natriumpyrophosphat erzeugt in Cuprilösungen einen weißen Niederschlag von Cupripyrophosphat, $Cu_2P_2O_7$, der sich in einem geringen Überschuß des Natriumsalzes zu einer blauen Flüssigkeit auflöst. Ferrisalze geben mit Natriumpyrophosphat einen weißen Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung einer farblosen Lösung auflöst; der

Überschuß muß aber größer sein als beim Kupfer. Die in den Lösungen enthaltenen Salze scheinen verschiedene Komplexität zu besitzen; in neutraler Lösung machen beide aus Jodkalium kein Jod frei; mit Schwefelsäure versetzt, scheiden beide Jod ab, mit Essigsäure dagegen scheidet nur das Kupfersalz Jod aus. Dieses scheint daher weniger komplex zu sein als das Eisensalz; daß das Kupfersalz wirklich komplex ist, geht daraus hervor, daß die Jodabscheidung langsamer erfolgt als in Lösungen gewöhnlicher Kupfersalze.

Man versetzt 10 ccm der Kupfer-Eisenlösung, die etwa 0,15 g Kupfer enthält, mit festem Natriumpyrophosphat[1]) und schüttelt, bis eine klare, blaue Lösung entstanden ist. Dann fügt man 3 bis 4 g Jodkalium hinzu, wobei die Lösung klar bleibt, und versetzt mit 10 ccm 80prozentiger Essigsäure, wodurch das Cuprojodid abgeschieden und Jod frei wird. Man schüttelt häufig und titriert erst nach 10 Minuten, weil die Umsetzung, wie schon erwähnt, langsamer als in Abwesenheit von Pyrophosphat erfolgt.

Die Resultate sind gut, wenn der Eisengehalt den Kupfergehalt höchstens um ein Drittel überschreitet.

Neben Arsen. Arsensäure gibt mit Natriumpyrophosphat keinen Niederschlag, sie scheidet auch aus Jodkalium in Gegenwart von Essigsäure innerhalb der kurzen Titrationsdauer kein Jod ab. Das Kupfer kann daher, selbst bei größeren Mengen von Arsensäure, genau so bestimmt werden wie bei Gegenwart von Eisen.

Ist Eisen und Arsen zugegen, so muß man viel festes Pyrophosphat anwenden, um den Eisenniederschlag zu lösen,

---

1) Von dem Salz $Na_4P_2O_7 + 10\,H_2O$ lösen 100 Teile Wasser von 20° nur 11 Teile; bei 100° werden 93 Teile gelöst. Man stellt am besten eine in der Hitze gesättigte Lösung dar, kühlt ab, gießt die kalt gesättigte Lösung ab und benutzt den feinen Krystallbrei, weil er mit der Metalllösung schneller reagiert als die groben Krystalle des Handelsproduktes; auf diese Weise steigt das Gesamtvolum nicht über etwa 20 ccm, was für die Titration wichtig ist.



und man erhöht zweckmäßig auch die Jodkaliummenge auf 4 bis 5 g.

Die Bestimmung des Kupfers in einem Kupferkiese gestaltet sich nach dieser Methode wie folgt. 2,5 g Substanz werden im Erlenmeyerkolben mit einer geringen Menge roter rauchender Salpetersäure übergossen. Man läßt die Säure eine Stunde lang unter häufigem Umschütteln, bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, fügt alsdann mehr Säure hinzu und erwärmt langsam im Wasserbade bis zum Kochen, wobei der Schwefel vollständig oxydiert wird. Man führt den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale über, verdampft den größten Teil der Salpetersäure, fügt Schwefelsäure hinzu und erhitzt, bis nur noch wenig Schwefelsäuredämpfe entweichen. Der Rückstand wird mit warmem Wasser aufgenommen, etwas Natriumacetat hinzugefügt und die braune Lösung filtriert. Kieselsäure und Bleisulfat wäscht man mit heißem Wasser aus und bringt das Filtrat auf 100 ccm.

20 ccm der Lösung werden in einer Stöpselflasche mit festem Natriumpyrophosphat versetzt, wobei die braune Farbe der Lösung verschwindet und die blaue Kupferfarbe auftritt. Man fügt 4 g Jodkalium und 10 ccm Essigsäure hinzu und titriert nach 10 Minuten mit Thiosulfat.

Sind größere Mengen Eisen vorhanden, so kann eine Differenz von 0,1 bis 0,35% gegenüber der Gewichtsanalyse gefunden werden; bei geringeren Eisenmengen stimmen die Resultate mit den auf elektrolytischem Wege erhaltenen überein.

Die Methode de Haens verdankt ihre ausgedehnte Anwendung in England und Amerika hauptsächlich den Arbeiten von A. H. Low [1]), der als wichtigste Verbesserungen eingeführt hat: 1. die Einstellung des Thiosulfats auf chemisch reines Kupfer und 2. die Trennung des Kupfers vom Eisen durch Ausfällung des Kupfers mit Aluminium.

1) Engineering and Mining Journ., New York, 59, 124 (1895); Journ. of the Americ. Chem. Society 24, 1083 (1902); Technical Methods of Ore Analysis 1905, 77.

Titerstellung des Thiosulfats. Nach Gleichung (1) S. 582 entsprechen 126,92 g Jod 63,57 g Kupfer, und da 248,24 g ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$) derselben Menge Jod entsprechen, so muß eine Thiosulfatlösung, von der 1 ccm 0,01 g Cu entspricht, nach der Proportion:

g Cu g Thios.

63,57 : 248,24 = 0,01 : x, woraus x = 0,03905,

39,05 g Thiosulfat im Liter enthalten.

Man arbeitet gewöhnlich mit einer halb so starken Lösung und löst daher rund 19,5 g Thiosulfat zu einem Liter auf. Man löst ferner genau 0,2 g chemisch reines Kupfer (z. B. Elektrolytkupfer) in einem 250 ccm-Kolben in 5 ccm einer Mischung von gleichen Volumen Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) und Wasser unter Erwärmen und verdünnt auf etwa 50 ccm. Es kommt nun alles darauf an, die niederen Stickstoffoxyde, die aus Jodkalium Jod ausscheiden würden, vollständig zu entfernen. Hierzu kocht man zunächst, bis die roten Dämpfe zum Teil entfernt sind, fügt dann 5 ccm gesättigtes Bromwasser hinzu und kocht, bis das Brom vollständig ausgetrieben ist. Durch den Zusatz von Brom werden die Stickstoffoxyde vollständig zerstört. Alsdann stellt man die Flamme ab und fügt starkes Ammoniak in geringem Überschuß hinzu, wozu gewöhnlich 7 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,90 genügen. Dann wird wieder gekocht, bis das überschüssige Ammoniak verjagt ist, was sich an der Umwandlung der tief blauen Farbe in helleres Blau und an der Abscheidung von basischem Salz zu erkennen gibt. Jetzt fügt man 80prozentige Essigsäure in geringem Überschuß hinzu, etwa 3 oder 4 ccm im ganzen, und löst den Kupferniederschlag, wenn nötig, in der Siedehitze auf. Zu der abgekühlten Lösung fügt man 3 g Jodkalium, wodurch nach der Gleichung:

$$2\,Cu(C_2H_3O_2)_2 + 4\,KJ = Cu_2J_2 + 4\,KC_2H_3O_2 + 2\,J$$

Jod ausgeschieden wird. Man titriert sofort mit der Thiosulfatlösung, bis die anfangs braune Lösung nur noch schwach gelb ist, fügt Stärke hinzu und titriert langsam weiter. Die

blaue Farbe geht schließlich in die violette über, und wenn man von da ab jedem Tropfen Thiosulfat etwas Zeit läßt, zu reagieren, so trifft man die gänzliche Entfärbung mit einem einzigen Tropfen. 1 ccm Thiosulfat entspricht 0,2 g Cu geteilt durch die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lösung.

Analyse der Erze. Man löst 0,5 g Erz in einem 250 ccm Erlenmeyerkolben in 6 ccm konzentrierter Salpetersäure und erhitzt bis fast zur Trockne. Dann fügt man 6 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzu und erhitzt bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe. Diese Operationen führt man am besten durch Schwenken des Kolbens über der freien Flamme aus. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 25 ccm Wasser, kocht und läßt in der Wärme stehen, bis das wasserfreie Ferrisulfat ganz gelöst ist. Das Unlösliche, namentlich Bleisulfat, wird abfiltriert und die Lösung in einem Becherglase von 6 ccm Weite aufgefangen. Nach dem Auswaschen des Kolbens und des Filters soll das Filtrat ungefähr 75 ccm betragen. Man biegt nun einen Streifen Aluminiumblech von etwa 2,5 ccm Breite und 14 cm Länge zu einem Dreieck zusammen, welches man flach auf den Boden des Becherglases legt. Darauf wird bei aufgelegtem Uhrglas 7 bis 10 Minuten lang gekocht, wonach alles Kupfer ausgefällt ist, falls das Volum der Lösung nicht viel mehr beträgt als 75 ccm. Die Flüssigkeit soll nicht zu weit eingedampft werden, weil sonst etwas Kupfer wieder gelöst werden kann. Da dies aber immerhin geschehen sein kann und die Gefahr vorliegt, daß das fein verteilte Kupfer sich beim nachfolgenden Waschen an der Luft teilweise oxydiert und wieder löst, so fügt man, nachdem das Uhrglas und die Glaswände abgespritzt sind, 15 ccm starkes Schwefelwasserstoffwasser hinzu.

Von hier ab verfährt man in etwas verschiedener Weise je nach dem Kupfergehalt des Erzes. Sind nicht mehr als ungefähr 20% Kupfer vorhanden, so dekantiert man die überstehende Lösung durch ein Filter von 9 cm Durchmesser, gießt nochmals 10 ccm H_2S-Wasser auf den Nieder-

schlag und bringt Flüssigkeit und Niederschlag auf das Filter. Nachdem man möglichst schnell, um Oxydation zu vermeiden, ausgewaschen hat, bringt man den zuerst benutzten Kolben unter den Trichter und übergießt das Aluminium im Becherglase mit 5 ccm einer Mischung von gleichen Volumen Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) und Wasser, um noch anhaftende Kupferteilchen zu lösen, was durch Kochen beschleunigt wird. Jedoch soll diese Behandlung nicht unnötig lange dauern, damit nicht nutzlos Aluminium aufgelöst wird; denn das Metall kann noch zu mehreren anderen Fällungen dienen. Man gießt nun die heiße Salpetersäure ganz langsam auf das Filter, so daß alles Kupfer gelöst wird, und gleich darauf 5 ccm gesättigtes Bromwasser, wonach Becher und Filter mit heißem Wasser gewaschen werden. Sollten auf dem auseinander gelegten Filter noch ungelöste Teilchen zurückgeblieben sein, so spritzt man sie in den Kolben. Der Zusatz des Bromwassers hat einen mehrfachen Zweck: beim Aufgießen der heißen Salpetersäure auf das Filter kann ein Teil Schwefelmetall von dem abgeschiedenen Schwefel eingehüllt werden; dieses Schwefelmetall wird vom Brom leicht gelöst; ferner werden etwa vorhandene Arsen- und Antimonverbindungen in die höchsten Oxydationsstufen übergeführt, und endlich zerstört das Brom die niederen Stickstoffoxyde, was, wie schon erwähnt, von der größten Bedeutung ist, Sollte daher das Filtrat von der angewandten Brommenge nicht dauernd gelb gefärbt sein, so fügt man noch etwas hinzu. Jetzt wird das Filtrat, das gewöhnlich nicht mehr als 75 ccm beträgt, gekocht, bis alles Brom entfernt ist, aber nicht zu weit konzentriert, damit keine Bromide zersetzt werden. Ammoniak und Essigsäure werden wie bei der Titerstellung hinzugefügt. Ein größerer Überschuß, als dort angegeben, schadet nicht, ist aber unnötig, außer in dem Falle, daß der Arsengehalt groß genug ist, um Anlaß zur Ausscheidung von Kupferarsenat zu geben. Löst sich ein solcher Niederschlag nicht beim Kochen mit 10 ccm Essigsäure, so verläuft die Titration sehr langsam, und der Endpunkt wird ungewiß. Der

Zusatz von Jodkalium und die Titration werden genau so wie bei der Titerstellung vorgenommen.

Bei sehr geringem Kupfergehalt muß man, um den Endpunkt nicht zu überschreiten, vorsichtig titrieren, indem man, wenn die blaue Färbung sehr schwach geworden ist, mit dem Thiosulfatzusatz einhält und beobachtet, ob nach ein oder zwei Minuten die Farbe bestehen bleibt, und dann erst weiter titriert.

Bei hohem Kupfergehalt (über 20%) verfährt man wie folgt. Man spült das gefällte Kupfer und die mit H_2S-Wasser versetzte Lösung in den zuerst benutzten Kolben über und stellt das Becherglas mit dem Aluminium vorläufig beiseite. Nachdem das Kupfer sich abgesetzt hat, dekantiert man auf ein Filter und wäscht das Kupfer drei- oder viermal durch Dekantation, das erstemal mit H_2S-Wasser, nachher mit kaltem Wasser und zwar jedesmal mit etwa 20 ccm. Dann stellt man den Kolben mit dem Kupfer unter den Trichter, übergießt das Aluminium mit 5 ccm Salpetersäure (S. 589), erhitzt und gießt die Säure durch das Filter in den Kolben. Man stellt das Becherglas mit dem Aluminium unter den Trichter, löst das Kupfer im Kolben durch Erhitzen auf und vertreibt die roten Dämpfe. Darauf stellt man den Kolben mit der Kupferlösung wieder unter den Trichter, gießt Bromwasser auf das Filter und wäscht das Becherglas und das Aluminium wie S. 589; von da ab verfährt man weiter, wie dort beschrieben.

Man kann von sehr kupferreichem Material auch eine Einwage von nur 0,25 g nehmen, weil der Endpunkt bei geringerem Kupfergehalt etwas deutlicher auftritt.

Bezüglich der erforderlichen Menge Jodkalium bemerkt Low, daß die Reaktion mit einem etwas reichlichen Zusatz schneller verläuft als mit dem gerade nötigen. Man nimmt am besten 1 g KJ auf je 15% Kupfer bei einer Einwage von 0,5 g. Stellt man eine Lösung dar, die 50 g KJ in 100 ccm enthält, so enthalten 2 ccm Lösung 1 g KJ. In zweifelhaften Fällen kann man, nachdem die Titration beendigt zu sein scheint, noch etwas Jodkalium hinzufügen und, wenn

dadurch die blaue Färbung wieder hervorgerufen wird, ruhig weiter titrieren. Tritt die blaue Färbung nach längerem Stehen der fertig titrierten Lösung wieder auf, so hat dies nichts zu bedeuten; wenn sie aber schnell wieder auftritt und durch einen oder zwei Tropfen Thiosulfat nicht dauernd verschwindet, so ist beim Arbeiten irgend etwas versehen worden.

Bemerkungen. Die Lowsche Methode bezweckt hauptsächlich die Entfernung des Eisens aus der Kupferlösung; denn Ferrisalze scheiden aus Jodkalium Jod aus:

$$FeCl_3 + KJ = FeCl_2 + KCl + J.$$

Die Abscheidung des Kupfers durch Aluminium gelingt nur in schwefelsaurer Lösung in kompakter Form, die es ermöglicht, das Kupfer leicht durch Dekantation zu waschen; in Gegenwart von Nitraten bleibt die Fällung unvollständig [1]). Selbst Spuren von Salpetersäure wirken nachteilig. Videgren will aber auch die Anwendung von Salpetersäure zur Lösung des gefällten Kupfers vermeiden, weil er das häufig beobachtete Nachbläuen nach beendigter Titration der Gegenwart von hartnäckig zurückgehaltenen Reduktionsprodukten der Salpetersäure zuschreibt. Dieser Autor empfiehlt daher, das gefällte Kupfer mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu lösen und die Chloride vollständig in Sulfate umzuwandeln (s. die in der Fußnote 1) angegebene Abhandlung).

Was die fremden Metalle, außer Eisen, anlangt, so wird Blei bei der ersten Filtration fast ganz als Bleisulfat entfernt. Durch Aluminium werden mit dem Kupfer gefällt: Kadmium, Wismut, Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Silber, soweit sie nach der Vorbehandlung in der schwefelsauren Lösung enthalten sein können. Wismut gibt mit Jodkalium einen Niederschlag von Wismutjodid, der sich im Überschuß des Jodkaliums mit gelber Farbe löst. Diese

1) E. H. Miller, Engineering and Mining Journ., New York, 81, 520 (1906); E. V. Videgren, Zeitschr. f. analyt. Chemie 48, 539 (1909).

Farbe stört nur, so lange keine Stärke zugefügt ist. Über den Einfluß von Antimon und Arsen sind die Ansichten geteilt; gewöhnlich nimmt man an, daß in der essigsauren Lösung, in der titriert wird, Antimon und Arsen kein Jod ausscheiden, wenn sie in den höchsten Oxydationsstufen vorhanden sind. Daß Moser ein besonderes Verfahren bei Anwesenheit von Arsen für nötig hält, wurde S. 584 ausgeführt. Die übrigen genannten Metalle stören nicht.

Schnellmethode zur Kupferbestimmung in Rohsteinen.

Br. Winkler[1]) führt die jodometrische Kupferbestimmung in Rohsteinen und anderen Hüttenprodukten, sowie auch in Erzen in folgender Weise in etwa $^1/_2$ Stunde aus.

1 g der fein gepulverten Probe wird in einem 100 ccm-Meßkölbchen mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbade gelöst und schließlich, am besten über dem Brenner, bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe weiter erhitzt. Nach dem Abkühlen nimmt man mit möglichst wenig Wasser auf und läßt aufkochen, bis sich alles klar gelöst hat. Etwa vorhandenes Arsen müßte durch Hinzufügen von 0,5 g Kaliumchlorat zu Arsensäure oxydiert werden. Danach wird das Eisen mit Ammoniak gefällt, auf Zimmertemperatur abgekühlt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und tüchtig geschüttelt. Nach dem Absetzen filtriert man durch ein trockenes Faltenfilter und säuert 50 ccm des Filtrats mit möglichst wenig konzentrierter Schwefelsäure an. Man fügt 3 g Jodkalium, in wenig Wasser gelöst, hinzu und titriert mit Thiosulfat, zuletzt auf Zusatz von Stärke, bis zur Entfärbung.

Von Erzen wägt man 2 g ein und löst in 10 ccm Salpetersäure, 5 ccm Salzsäure und 15 ccm Schwefelsäure.

Zur Titerstellung löst man 0,3 g chemisch reines Kupfer in 4 ccm konzentrierter Salpetersäure im Erlenmeyerkolben

1) Chem. Ztg. 34, 603 (1910).

und erhitzt auf Zusatz von 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Erkalten löst man in 30 ccm Wasser, übersättigt mit Ammoniak, säuert mit Schwefelsäure an (s. oben) und titriert. Der Autor benutzt eine Lösung von 39,18 g Natriumthiosulfat im Liter (vergl. S. 587). Die mitgeteilten Resultate können neben den durch Elektroanalyse erhaltenen als sehr genau bezeichnet werden.

Bestimmung der Hypochlorite.

Zu den oxydimetrischen Methoden gehört auch die Bestimmung der Salze der unterchlorigen Säure mit arseniger Säure. Das Oxydationsmittel ist aber hier nicht die Titerflüssigkeit, sondern die zu untersuchende Lösung. Die wichtigste Anwendung findet die Methode zur Wertbestimmung der Bleichsalze: Chlorkalk, Eau de Javelle (eine Lösung von Kaliumhypochlorit), Eau de Labarraque (eine Lösung von Natriumhypochlorit).

Reine Hypochlorite können nur auf Umwegen dargestellt werden und haben keine praktische Bedeutung. Die drei genannten Bleichsalze können betrachtet werden als Gemenge von Hypochlorit und Chlorid des betreffenden Metalls; wenigstens verhalten sie sich als solche in ihren Lösungen. Man kann aber auch z. B. den Chlorkalk nach G. Lunge[1]) als einheitliche Verbindung betrachten von der Konstitution:

$$Ca\langle{}^{Cl}_{OCl} + H_2O. \tag{1}$$

In Lösung zerfällt die Verbindung in Calciumhypochlorit, Calciumchlorid und Wasser:

$$2\,(Ca\langle{}^{Cl}_{OCl} + H_2O) = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + H_2O. \tag{2}$$

Die bleichende Wirkung wird nur vom Hypochlorit ausgeübt, während das Calciumchlorid als indifferenter

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. 20, 1474 (1887).

Körper wertlos ist. Betrachtet man nun den Chlorkalk als ein Gemenge von $Ca(ClO)_2 + CaCl_2$, so scheint es, daß die bei der Darstellung durch Sättigen von Calciumhydroxyd mit Chlor nach der Gleichung:

$$2\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + H_2O \tag{3}$$

verbrauchte Menge Chlor (4 Cl) zur Hälfte verloren ist, indem sie zur Bildung des indifferenten $CaCl_2$ verbraucht wird. Dafür enthält aber das Hypochlorit $Ca(ClO)_2$ außer den 2 Atomen wirksamen Chlors noch 1 Atom wirksamen Sauerstoffs, welches 2 Atomen Chlor äquivalent ist. Je nach der Anwendung des Chlorkalks kann man annehmen, daß entweder das gesamte, bei der Darstellung verbrauchte Chlor oder daß der gesamte Sauerstoff des gebildeten Hypochlorits wirksam ist. Die Bildungs- und Zersetzungsvorgänge lassen sich übersichtlich unter Zugrundelegung der Lungeschen Formel darstellen:

Bildung des Chlorkalks:

$$Ca(OH)_2 + 2\,Cl = Ca\langle{}^{Cl}_{OCl} + H_2O. \tag{4}$$

Zersetzung durch starke Säuren unter Freiwerden des gesamten Chlors:

$$Ca\langle{}^{Cl}_{OCl} + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + 2\,Cl, \tag{5}$$

$$Ca\langle{}^{Cl}_{OCl} + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + 2\,Cl.$$

Oxydierende Wirkung des Chlorkalks in saurer Lösung durch Übertragung des Hypochloritsauerstoffs:

$$Ca\langle{}^{Cl}_{OCl} + 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 = CaCl_2 + H_2O + Fe_2(SO_4)_3, \tag{6}$$

Oxydierende Wirkung in saurer Lösung, bei welcher die 2 Atome Chlor des Hypochlorits 2 Atome Jod frei machen:

$$Ca\langle{}^{Cl}_{OCl} + 2\,HJ + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,KCl + H_2O + 2\,J. \tag{7}$$

Oxydierende Wirkung in alkalischer Lösung auf Natriumarsenit, bei welcher dieses zu Arsenat oxydiert wird:

$$Ca\langle{}^{Cl}_{OCl} + Na_3AsO_3 = CaCl_2 + Na_3AsO_4. \qquad (8)$$

Bei der Anwendung des Chlorkalks zum Bleichen kann man wieder annehmen, daß es das Sauerstoffatom der Verbindung ist, welches in statu nascendi die bleichende Wirkung ausübt.

In allen Fällen richtet sich also der Wert des Chlorkalks nach seinem Gehalt an $Ca\langle{}^{Cl}_{OCl}$ oder an $Ca(ClO)_2$; die stets vorhandenen Beimengungen von $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$, $CaCO_3$ und auch von Calciumchlorat $Ca(ClO_3)_2$ sind wertlos. Die am meisten angewandte Methode rührt von Penot [1]) her und beruht auf der Reaktion (8). Der Wert des Chlorkalks wird ausgedrückt in Gewichtsteilen wirksamen Chlors, in 100 Gewichtsteilen des Produktes (englische Grade). Die französischen Grade oder Gay-Lussac-Grade geben an, wie viel Liter wirksames Chlor aus einem Kilogramm Chlorkalk zu erhalten sind.

Die Ursubstanz ist reine arsenige Säure; deshalb wird die Gleichung (8) am besten in ihrer einfachsten Form geschrieben:

$$\underset{4\,.\,35{,}46\ Cl}{2\,Ca\langle{}^{Cl}_{OCl}} + \underset{197{,}92}{As_2O_3} = 2\,CaCl_2 + As_2O_5.$$

Daraus ergibt sich: 197,92 g As_2O_3 entsprechen 4.35,46 g Cl, oder 49,48 g As_2O_3 entsprechen 35,46 g Cl. Eine Normallösung von arseniger Säure enthält daher 49,48 g As_2O_3, und eine $^1/_{10}$ n-Lösung, die gewöhnlich benutzt wird, enthält 4,948 g As_2O_3 im Liter; 1 ccm $^1/_{10}$ n-As_2O_3 entspricht also 0,003546 g Cl.

Die arsenige Säure darf kein Schwefelarsen enthalten, weil das Sulfosalz, welches sich in der alkalischen Lösung

---

1) Journ. f. prakt. Chemie 59, 59 (1853).

bildet, Sauerstoff aufnimmt und zur Oxydation der arsenigen Säure Veranlassung gibt. Zur Prüfung auf Sulfid löst man einige Gramm arsenige Säure in reiner Natronlauge auf und versetzt mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung; eine Braunfärbung deutet auf einen Gehalt an Sulfid. Man erkennt einen Sulfidgehalt auch schon bei der Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern (s. S. 453), der man die arsenige Säure behufs Reinigung gewöhnlich unterwirft. Dabei sublimiert das Schwefelarsen zuerst und bildet einen gelben Anflug; ein solches Präparat ist unbrauchbar. Von der im Exsiccator getrockneten reinen arsenigen Säure wägt man 4,948 g ab und kocht mit etwa 10 g Natriumhydrocarbonat und 200 ccm Wasser bis zur vollständigen Auflösung; danach setzt man noch 10 g Natriumhydrocarbonat hinzu und verdünnt nach dem Erkalten auf 1 Liter. Diese Lösung hält sich unverändert.

Um alle Rechnung zu sparen, wägt man eine solche Menge (p) Chlorkalk ein, daß, wenn man 50 ccm der zu einem Liter verdünnten Lösung mit n ccm Arsenitlösung titriert, die Zahl n sofort Prozente wirksames Chlor bedeutet. Sind in 1000 ccm Lösung p g Chlorkalk, so sind in 50 ccm $\frac{p}{20}$ g. Aus der Proportion:

g Chlorkalk g Cl

$$\frac{p}{20} : 0{,}003546\, n = 100 : n, \text{ folgt } p = 7{,}096 \text{ g}.$$

Man zerreibt daher 7,096 g einer guten Durchschnittsprobe in einem Porzellanmörser, dessen Ausguß unten etwas eingefettet ist, mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen zarten Brei, verdünnt mit Wasser und spült Lösung und Rückstand in einen Literkolben, den man bis zur Marke füllt. Für jede Titration pipettiert man, nach gutem Durchschütteln, 50 ccm in einen Kolben und läßt unter fortwährendem Umschwenken die Arsenitlösung aus der Bürette zufließen.

Von Zeit zu Zeit bringt man ein Tröpfchen der Lösung

auf ein angefeuchtetes, Jodkalium und Stärke enthaltendes Stückchen Papier, von denen man mehrere auf eine Glasplatte gelegt hat. So lange noch Chlorkalk vorhanden ist, wird das Papier gebläut:

$$CaOCl_2 + H_2O + 2\,KJ = CaCl_2 + 2\,KOH + 2\,J.$$

Die Operation ist zu Ende, wenn das Papier kaum merklich oder gar nicht mehr gebläut wird. Sind n ccm Arsenitlösung verbraucht worden, so enthält der Chlorkalk n% wirksames Chlor.

Das Reagenspapier bereitet man sich selbst, indem man 1 g Stärke mit 100 ccm Wasser kocht, in der filtrierten Lösung 0,1 g Jodkalium auflöst und mit dieser Lösung Filtrierpapier tränkt, das nach dem Trocknen bei etwa 40^0 in gut verschlossener Flasche aufbewahrt wird.

Bemerkungen. In der vorstehend beschriebenen, von G. Lunge empfohlenen Ausführung ist die Penotsche Methode die leichteste und sicherste unter den vielen, die zur Wertbestimmung des Chlorkalks vorgeschlagen worden sind. Sie ist auch einfach, weil sie nur eine und dazu sehr haltbare Titerlösung erfordert. Die Tüpfelprobe dadurch in eine gewöhnliche Farbreaktion umzuwandeln, daß man einen geringen Überschuß von Arsenitlösung hinzufügt und diesen mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung zurücktitriert, ist bedenklich, weil nach den neueren Untersuchungen die Titration mit Jod in alkalischen Flüssigkeiten nicht zu empfehlen ist (vgl. S. 512). Außerdem erfordert diese Methode eine zweite Titerflüssigkeit.

Von größter Wichtigkeit ist es, die 50 ccm Probe für die Titration nicht von der klaren Lösung des Chlorkalks, sondern als gute Durchschnittsprobe von Lösung und Ungelöstem zu nehmen; der Chlorkalk muß deshalb gut mit Wasser verrieben und die Mischung unmittelbar vor dem Abpipettieren gut durchgeschüttelt werden. Die klare Lösung verbraucht weniger Arsenit als ein gleich großes Volum der trüben Flüssigkeit.

Zur Umwandlung von Gay-Lussac-Graden in englische Grade stellt man folgende Rechnung an. f Gay-Lussac-Grade heißt: 1000 g Chlorkalk entwickeln f Liter Chlorgas, 100 g also $\frac{f}{10}$ Liter, die in Gramm umzurechnen sind. 1 Liter Chlor wiegt 3,17 g; es ergibt sich also aus der Proportion:

$$\begin{matrix} \text{Lit.} & \text{g} \\ 1 & : 3{,}17 \end{matrix} = \frac{f}{10} : x, \text{ woraus } x = 0{,}317\, f,$$

daß die Gay-Lussac-Grade durch Multiplikation mit 0,317 in englische Grade umgewandelt werden. Umgekehrt werden englische Grade durch Division mit 0,317 in Gay-Lussac-Grade umgewandelt.

Die Hüblsche Jodzahl.

Die „Jodzahl" ist eine der wichtigsten Konstanten bei der Untersuchung der Öle, Fette und Wachse (vgl. auch S. 279 ff.); sie gibt die Menge Jodmonochlorid (JCl), ausgedrückt in Gramm Jod, an, welche 100 g Fett zu absorbieren vermögen.

Die Fette und Öle sind, wie S. 279 erwähnt, Fettsäureester des Glycerins, die Wachse solche von einwertigen Alkoholen. Die Fettsäuren, welche am häufigsten in diesen Produkten vorkommen, sind die Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, die Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ und die Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Die Palmitin- und Stearinsäure gehören zu den gesättigten Fettsäuren, die Ölsäure ist der Hauptrepräsentant der ungesättigten Fettsäuren. Diese ungesättigten Fettsäuren nun sind es, welche bei der Behandlung, der man die Fette usw. behufs Ermittelung der Jodzahl unterwirft, das Jod bzw. Chlorjod aufnehmen, und diese Aufnahmefähigkeit hat ihre Ursache in der doppelten Bindung. Während z. B. bei der Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ sämtliche Kohlenstoffatome untereinander mit einer Bindungseinheit verkettet sind, und ihre übrigen Bindungseinheiten durch H, bzw. O und OH gesättigt sind:

$$\underset{\text{Stearinsäure}}{C_{18}H_{36}O_2} = H_3C \cdot \underset{H_2}{C} \cdot \underset{H_2}{C} \cdot \cdot \cdot \cdot \underset{H_2}{C} \cdot \underset{H_2}{C} \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix},$$

enthalten die ungesättigten Fettsäuren, z. B. die Ölsäure, zwei Kohlenstoffatome, die mit zwei Bindungseinheiten aneinander gekettet sind:

$$\underset{\text{Ölsäure}}{C_{18}H_{34}O_2} = H_3C \cdot \underset{H_2}{C} \cdot \underset{H_2}{C} \cdot \cdot \cdot \cdot \underset{H_2}{C} \cdot \underset{H}{C} = \underset{H}{C} \cdot \underset{H_2}{C} \cdot \cdot \cdot \cdot \underset{H_2}{C} \cdot \underset{H_2}{C} \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH. \end{smallmatrix}$$

Die beiden Kohlenstoffatome sind also nicht mit anderen Elementen, (Wasserstoff) gesättigt, haben indes die Eigenschaft, bei geeigneter Behandlung andere einwertige Elemente, (Chlor, Jod usw.) zu addieren, wodurch die doppelte Bindung aufgehoben wird, die Kohlenstoffatome also gesättigt werden und somit die ganze Fettsäure aus einer ungesättigten in eine gesättigte übergeht. So entsteht bei der Hüblschen Reaktion durch Addition eines Moleküls Chlorjod an die Ölsäure eine gesättigte, ein Atom Chlor und ein Atom Jod enthaltende Fettsäure (die Chlorjodstearinsäure):

$$C_{18}H_{34}ClJO_2 = H_3C \cdot \underset{H_2}{C} \cdot \underset{H_2}{C} \cdot \cdot \cdot \underset{H_2}{C} \cdot \underset{HJ}{C} \cdot \underset{HCl}{C} \cdot \underset{H_2}{C} \cdot \cdot \cdot \cdot \underset{H_2}{C} \cdot \underset{H_2}{C} \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH. \end{smallmatrix}$$

Kann man nun die Menge Chlor plus Jod bestimmen, welche in die Fettsäure eingetreten ist, so könnte man schließen, daß für je 35,46 g Cl + 126,92 g J, oder wenn man die Menge Chlor durch die äquivalente Menge Jod ausdrückt, daß für je 2 . 126,92 g Jod ein Molekulargewicht in Gramm Ölsäure im Fett vorhanden ist, wenn keine andere ungesättigte Säure als Ölsäure vorhanden wäre. Was von der als Beispiel genommenen Ölsäure gesagt wurde, gilt allgemein für die ungesättigten Fettsäuren; die gesättigten Säuren addieren kein Jod. Da die Fette usw. jedoch nicht eine, sondern mehrere ungesättigte Säuren enthalten, so kann der obige Schluß nicht gezogen werden; man begnügt sich vielmehr damit, die eingangs definierte „Jodzahl" anzugeben. Diese Jodzahlen sind für fast sämtliche Fette festgestellt worden, und man kann daher aus der im einzelnen

Falle gefundenen Jodzahl mit Hilfe von Tabellen Schlüsse auf die Natur des Fettes usw. ziehen. Die analytische Bedeutung der Jodzahl bei der Untersuchung der Fette usw. ist also eine ähnliche wie die der Säurezahl, Verseifungszahl und anderer (vgl. S. 279 ff.), wie dies bei der Analyse solcher komplizierten Gemische nicht anders sein kann.

Es soll nun zunächst die Ausführung des Verfahrens beschrieben und danach auf die Theorie desselben eingegangen werden.

1. Bestimmung der Jodzahl nach Hübl. Folgende Lösungen sind erforderlich:

a) Die „Jodlösung", bestehend aus einem Gemisch einer Lösung von Jod in Alkohol und einer Lösung von Mercurichlorid (s. weiter unten) in Alkohol. Man löst 25 g Jod in 500 ccm reinem Alkohol von 95%, und 30 g Mercurichlorid in 500 ccm Alkohol und filtriert letztere Lösung, wenn nötig. In einer Mischung dieser beiden Flüssigkeiten nimmt der Jodtiter in den ersten Stunden nach dem Zusammenmischen schnell ab. Nach etwa 24 Stunden erfolgt die fernere Abnahme so langsam, daß der Titer für die Dauer einer Bestimmung als konstant betrachtet werden kann. Man bewahrt daher die beiden Lösungen getrennt auf und mischt gleiche Volume derselben nur in solcher Menge zusammen, wie man sie für die Bestimmung braucht. Eine solche Mischung kann erst 24 Stunden nach der Bereitung benutzt werden.

b) Eine Lösung von 24 g krystallisiertem Natriumthiosulfat in 1000 ccm Wasser, deren Wirkungswert gegen Jod auf die gewöhnliche Weise festgestellt wird.

c) Eine zehnprozentige Lösung von reinem Kaliumjodid.

d) Eine frisch bereitete einprozentige Stärkelösung.

e) Chloroform, welches natürlich keine Jod aufnehmenden Verunreinigungen (ungesättigte Verbindungen) enthalten darf. Hiervon überzeugt man sich einfach, indem man 10 ccm Chloroform mit 10 ccm der „Jodlösung" versetzt und nach 2 bis 3 Stunden die Jodmenge sowohl in dieser

Flüssigkeit, als auch in 10 ccm der Jodlösung allein bestimmt. Erhält man übereinstimmende Zahlen, so ist das Chloroform brauchbar.

Anstatt Chloroform kann man auch Chlorkohlenstoff anwenden.

Als Reaktionsgefäß dient eine 500 bis 800 ccm fassende Glasflasche, die mit dicht schließendem Glasstöpsel versehen ist. Die Größe der einzubringenden Probe richtet sich nach der voraussichtlichen Größe der Jodabsorption: man wägt von trocknenden Ölen oder von Seetierölen 0,15 bis 0,18 g ab; von halbtrocknenden Ölen 0,2 bis 0,3 g; von nichttrocknenden Ölen 0,3 bis 0,4 g und von festen Fetten 0,8 bis 1 g, bringt die Probe in die Flasche und übergießt mit etwa 10 ccm Chloroform oder Chlorkohlenstoff, worauf in kurzer Zeit, wenn nötig durch schwaches Erwärmen, Lösung erfolgt. Alsdann fügt man mittels einer Vollpipette 25 ccm der „Jodlösung" hinzu, verschließt die Flasche mit dem Glasstöpsel, den man, zur Vermeidung eines Jodverlustes durch Verflüchtigung, mit Jodkaliumlösung befeuchtet hatte, und schwenkt um. Entsteht hierbei keine klare Lösung, so muß noch etwas Chloroform zugesetzt werden. Danach wird die Flasche an einen vor Licht geschützten Ort gestellt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so ist dies ein Zeichen, daß die zugesetzte Jodmenge ungenügend war. In diesem Falle fügt man noch 25 ccm „Jodlösung" hinzu. Die Jodmenge muß in jedem Falle so groß sein, daß die Flüssigkeit nach 2 Stunden noch stark braun gefärbt erscheint.

Gleichzeitig bringt man in eine ähnliche Flasche dieselben Mengen Chloroform und „Jodlösung"; diese Mischung dient später dazu, den Titer der „Jodlösung" unter den Versuchsbedingungen festzustellen.

Während der zwei ersten Stunden nun wird die Hauptmenge des Jods vom Fett absorbiert; die Reaktion darf aber erst als beendet angesehen werden nach 12 bis 18 Stunden bei trocknenden Ölen und Seetierölen, nach 8 bis 10 Stunden bei halbtrocknenden Ölen und nach 6 bis 8 Stunden bei

nichttrocknenden Ölen und festen Fetten. Nach Verlauf der angegebenen Zeit bringt man 15 bis 20 ccm der Kaliumjodidlösung in die Flasche, schüttelt um und verdünnt mit etwa 400 ccm Wasser. Sollte sich hierbei rotes Mercurijodid ausscheiden, so muß etwas mehr Kaliumjodid hinzugefügt werden.

Das nicht absorbierte Jod befindet sich zum Teil in der wässerigen Jodkaliumlösung, zum Teil im Chloroform aufgelöst und wird jetzt mit der Thiosulfatlösung titriert, bis nach häufigem Umschütteln beide Lösungen nur noch schwach gelb gefärbt sind, wonach man unter Zusatz von Stärke zu Ende titriert. In derselben Weise titriert man die in der zweiten Flasche für den blinden Versuch beiseite gestellte Jodlösung. Werden bei dieser letzteren Titration C ccm, bei der ersteren C′ ccm Thiosulfatlösung verbraucht, und entspricht 1 ccm Thiosulfat a g Jod, so ist bei einer Einwage von E g Fett die Jodzahl des Fettes $\frac{(C - C') a . 100}{E}$, d. h. diese Menge Jod in Gramm wird von 100 g Fett absorbiert.

Diese Methode gibt, auf die freien Fettsäuren angewandt, die theoretischen Mengen des absorbierten Jods. So erfordert z. B. 1 Gramm-Molekül reine Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$, deren Molekulargewicht 282 ist, 2 . 127 g Jod (vgl. S. 599); demnach absorbieren 100 g Ölsäure theoretisch 90,07 g Jod[1]). Die theoretische Jodzahl wird beim Versuche mit großer Annäherung gefunden, und dazu ist nur ein geringer Jodüberschuß bei der Reaktion erforderlich. Bei der Untersuchung der Fette dagegen, für welche die Methode eigentlich bestimmt ist, muß die Jodlösung in genügendem Überschuß vorhanden sein; unter diesen Umständen, und falls sonst unter gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet wird, sind die Resultate konstant. Auch von der Konzentration der Lösung und einem etwaigen Überschusse an Mercuri-

1) Diese Zahlen beruhen auf den in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts adoptierten Atomgewichten.



chlorid sind die Resultate unabhängig, jedoch muß die Lösung auf 2 Atome Jod wenigstens 1 Molekül Mercurichlorid enthalten, eine Bedingung, welcher die Zusammensetzung der Hüblschen Jodlösung (S. 600) entspricht. Der Grund für diese Bedingung ergibt sich aus den folgenden theoretischen Erörterungen.

Wie S. 599 erwähnt, haben die ungesättigten Fettsäuren die Eigenschaft, an der Stelle im Molekül, wo sich die doppelte Bindung befindet, Halogen zu addieren. Bei seinen Versuchen, diese Eigenschaft für die Fettanalyse zu verwerten, fand Hübl[1]), daß freies Jod — dieses Halogen kam seiner leichten Bestimmbarkeit wegen in erster Linie in betracht — nur sehr träge und ungleichmäßig auf die Fette wirkt, daß aber eine alkoholische Lösung von Jod, welche Mercurichlorid enthält, bei gewöhnlicher Temperatur die genannte Reaktion ganz regelmäßig bewirkt. Die Frage, welche Rolle das Quecksilbersalz bei der Reaktion spielt, hat Hübl unerörtert gelassen. Man könnte zunächst an eine Übertragung denken, wodurch die Reaktion $C_{18}H_{34}O_2$ (Ölsäure) $+ 2\,J = C_{18}H_{34}J_2O_2$ erleichtert würde. Allein Hübl hatte schon erkannt, daß nicht allein Jod, sondern auch Chlor in die Fettsäure eintritt, daß also Chlor-Jod-Additionsprodukte der ungesättigten Fettsäuren entstehen, und dieses Chlor muß aus dem Mercurichlorid herkommen. Hübl hat tatsächlich das Additionsprodukt isoliert und als Chlorjodstearinsäure $C_{18}H_{34}JClO_2$ erkannt.

Es ist nun für die Analyse ganz gleich, ob die Reaktion in der vorhin angenommenen Weise oder etwa nach dem Schema:

$$C_{18}H_{34}O_2 + HgCl_2 + 2\,J = C_{18}H_{34}JClO_2 + HgClJ$$

verläuft; denn die Bestimmung besteht darin, eine bekannte Menge Jod zum Fett hinzuzufügen und die nicht aufgenommene Menge zurückzumessen. Nach beiden angenommenen Vorgängen verschwinden aber 2 Atome freies Jod auf 1 Molekül Fettsäure.

1) Dinglers Polytech. Journ. 253, 281 (1884).



In den zahlreichen Arbeiten, welche in den ersten 10 Jahren nach Bekanntwerden der Hüblschen Methode über diese erschienen, wurde einem Punkt wenig Beachtung geschenkt, nämlich der Titration in Gegenwart von Kaliumjodid. Der Zweck des Zusatzes von Kaliumjodidlösung war, wie in ähnlichen Fällen, erstens der, das in Alkohol und Chloroform gelöste überschüssige Jod beim Schütteln in wässerige Lösung überzuführen und dadurch die Reaktion mit dem Thiosulfat zu erleichtern, dann aber auch zweitens zu verhindern, daß sich beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser rotes Mercurijodid ausscheidet. Ephraim versuchte nun, die Titration mit und ohne Zusatz von Kaliumjodid auszuführen, und kam dabei zu den weiter unten angegebenen Resultaten. Daß wirklich ein teilweiser Austausch des an Quecksilber gebundenen Chlors gegen Jod stattfindet, war schon 1887 von Schweissinger erkannt worden, welcher diesem Umstande die S. 600 erwähnte Veränderlichkeit der Jodlösung zuschrieb. Daß jedoch eine Einwirkung des Jods auf das Mercurichlorid nicht in geringem, sondern in bedeutendem Maße erfolgt, und zwar sofort beim Zusammenmischen der Mercurichloridlösung mit der Jodlösung, dies wurde von J. Ephraim[1]) nachgewiesen, und diese Erkenntnis gab den Anstoß zu einer befriedigenden Erklärung des Prozesses. Der genannte Autor fand, daß beim Titrieren der Hüblschen Lösung ohne Zusatz von Kaliumjodid (was nämlich auch möglich ist) viel weniger Thiosulfat verbraucht wird als nach Zusatz, und schloß daraus, daß in der Hüblschen Lösung ein Körper vorhanden ist, der aus Kaliumjodid Jod abzuscheiden vermag. Ein solcher Körper kann aus den in der „Jodlösung" enthaltenen Stoffen nur durch eine Einwirkung des freien Jods auf das Mercurichlorid entstehen in der Art, daß ein Teil des im letzteren enthaltenen Chlors durch Jod ersetzt und anderseits eine Chlorjodverbindung hierbei gebildet wird. Der genannte

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, 254.

Autor fand, daß diese Verbindung Jodmonochlorid JCl ist, daß also in der Hüblschen Lösung eine Umsetzung stattfinden muß nach dem Schema:

$$HgCl_2 + 2\,J = HgClJ + JCl.$$

Da nun schon bekannt war, daß das Additionsprodukt, d. h. das behandelte Fett, Chlor und Jod enthält (S. 603), so lag der Schluß nahe, daß der addierte Körper Jodmonochlorid ist, und dieser Schluß mußte sich auf seine Richtigkeit dadurch prüfen lassen, daß man versuchte, die Addition mit einer Lösung zu bewerkstelligen, welche nur Jodmonochlorid enthielt. Dies ist in der Tat möglich, und eine alkoholische Lösung von Jodmonochlorid hat vor der Hüblschen Lösung den Vorzug, sofort nach der Herstellung benutzbar zu sein. Dagegen teilt sie mit der Hüblschen Lösung den Nachteil der geringen Haltbarkeit. Daß bei der Titerstellung der Hüblschen „Jodlösung" und bei der Rücktitration alles so verläuft, als ob in beiden Fällen nur freies Jod titriert würde, dies läßt sich durch die Reaktion des Jodmonochlorids auf das zugesetzte Kaliumjodid erklären:

$$JCl + KJ = KCl + 2\,J.$$

Wenn Ephraim aufgrund seiner Versuche auch zu dem Resultate gelangt war, daß die wirksame Verbindung in der Hüblschen „Jodlösung" das Jodmonochlorid ist, so glaubte er damit doch nicht alle Vorgänge in der Lösung aufgeklärt zu haben, und er bemerkt ausdrücklich, daß die obige Gleichung:

$$HgCl_2 + 2\,J = HgClJ + JCl \qquad (1)$$

keinen Endzustand bedeuten kann.

Letzterer Ansicht ist auch J. J. A. Wijs[1]), welcher annimmt, daß die Umsetzung zwischen Mercurichlorid und Jod noch weiter geht:

$$HgClJ + 2\,J = HgJ_2 + JCl, \qquad (2)$$

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 291.

so daß die Reaktion durch folgendes Gleichgewichtsschema:

$$HgCl_2 + 4\,J \rightleftarrows HgJ_2 + 2\,JCl \tag{3}$$

dargestellt werden kann, wobei es für die Frage ohne Interesse ist, zu untersuchen, ob das Zwischenprodukt HgClJ nach Gleichung (1) auftritt oder nicht.

Wijs nimmt also an, daß die 4 Körper $HgCl_2$, HgJ_2, J und JCl in einem Gleichgewichtszustande in der Lösung enthalten sind. Für diese Ansicht spricht die Tatsache, daß eine Lösung von HgJ_2 und JCl dieselben Jodzahlen gibt wie die Hüblsche Jodlösung.

Daneben zieht Wijs aber noch die in der Lösung möglichen Nebenreaktionen in betracht. Jodmonochlorid und Wasser setzen sich um in Salzsäure und unterjodige Säure:

$$JCl + H_2O = HCl + HJO. \tag{4}$$

Diese Reaktion kann aber auch nur bis zu einem Gleichgewichtszustande fortschreiten, weil, sobald sich eine gewisse Menge HCl gebildet hat, die Umsetzung von rechts nach links verläuft; dieser umgekehrte Verlauf der Reaktion geht aber wieder über Nebenreaktionen. Die unterjodige Säure zerfällt in Jodsäure, freies Jod und Wasser (b) (c), und schließlich bildet sich aus Jodsäure, Jod (c) und der vorhandenen Salzsäure (b) wieder Monojodchlorid und Wasser zurück, so daß das ganze zusammengesetzte Gleichgewicht sich durch folgendes Schema darstellen läßt:

$$5\,JCl + 5\,H_2O = \tag{a}$$

$$5\,HCl + \overbrace{5\,HJO} \tag{b}$$

$$\underbrace{\quad HJO_3 + 4\,J}_{} + 2\,H_2O \tag{c}$$

$$5\,JCl + 3\,H_2O$$

In bezug auf die Titerstellung der Hüblschen „Jodlösung“ und die Rücktitration in Gegenwart von Kaliumjodid kann man nun, wie vorhin, sagen, es verläuft alles so, als ob nur freies Jod titriert würde. Dies ergibt sich aus folgenden Gleichungen, welche die Umsetzungen der

verschiedenen Zwischenprodukte mit Kaliumjodid darstellen:

$$5\,JCl + 5\,KJ = 5\,KCl + 10\,J \qquad (d)$$

$$5\,HCl + 5\,HJO + 5\,KJ = 5\,KCl + 5\,H_2O + 10\,J \qquad (e)$$

$$5\,HCl + HJO_3(+4\,J) + 5\,KJ = 5\,KCl + 3\,H_2O + 6\,J\,(+4\,J). \qquad (f)$$

Es ist also gleichgültig, welche Zwischenstufe der Reaktion man bei der Titration annimmt, ob (a), (b) oder (c); die Gleichungen (d), (e) und (f) zeigen, daß — bei Gegenwart von Kaliumjodid — in allen Fällen 10 Jod gefunden werden, und dieses sind die 10 ursprünglich vorhandenen Atome freies Jod, welche nach der Gleichung:

$$5\,HgCl_2 + 10\,J = 5\,HgClJ + 5\,JCl$$

die 5 JCl der Gleichung (a) geliefert haben.

Die vorstehenden Erörterungen führen nun auch zu einer Erklärung für die allmähliche Abnahme des Jodtiters der Hüblschen Lösung. Eine solche Abnahme könnte nicht stattfinden, sondern man müßte bei der Titerstellung die ganze ursprünglich zur Bereitung angewandte Menge Jod wiederfinden, wie vorhin gezeigt wurde, wenn keine anderen Reaktionen als die vorhin erörterten, erfolgten.

Die Abnahme des Jodtiters erklärt sich nun aus der Einwirkung der unterjodigen Säure auf den Alkohol; wobei sich Aldehyd bildet, nach dem Schema:

$$2\,HJO + C_2H_6O = C_2H_4O + 2\,J + H_2O.$$

Scheinbar wird hierdurch am Jodgehalte nichts geändert, da die ganze in HJO enthaltene Menge J frei wird. Die Hüblsche Lösung enthält jedoch Mercurichlorid im Überschuß, so daß von dem frei gewordenen Jod wieder ein Teil nach Gleichung (2) oder (3) (S. 605, 606) an Quecksilber gebunden wird; diese letztere Jodmenge wird aber durch die Titration nicht mehr gefunden, daher eine Abnahme des Jodtiters, und diese Abnahme schreitet fort, so lange noch freies Jod vorhanden, bzw. durch die Oxydation des Alkohols nach der letzten Gleichung frei gemacht

wird. Die Oxydation des Alkohols durch die unterjodige Säure ist also die Ursache von dem Zurückgang des Jodtiters der Hüblschen Lösung. Aus dem dabei entstehenden Aldehyd entsteht durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft leicht Essigsäure. Der Versuch zeigt, daß Alkohol durch unterjodige Säure zu Aldehyd oxydiert wird; auch läßt sich in alten Hüblschen Lösungen viel Aldehyd und ebenfalls Essigsäure nachweisen.

Die Essigsäure ist aber nicht die Hauptursache der sauren Reaktion alter „Jodlösungen". Die saure Reaktion rührt vielmehr von der nach Gleichung (4) (S. 606) gebildeten Salzsäure her. Diese als Zwischenprodukt gebildete Salzsäure würde infolge der weiteren Zwischenreaktionen (b), (c) nach S. 606 verschwinden, wenn das andere Zwischenprodukt, die unterjodige Säure, HJO, nach Schema (b) vollständig in die Reaktion einträte. Da aber, wie gezeigt, ein Teil HJO zur Oxydation des Alkohols verbraucht wird, so wird das durch (a) (b) (c) (S. 606) dargestellte Gleichgewicht gestört, und freie Salzsäure tritt auf.

Obschon gewiß noch manches an dem Hüblschen Prozeß zu erforschen bleibt, so geben doch die von Ephraim und Wijs aufgestellten Erklärungen ein anschauliches Bild von den Reaktionen. Auf die von Wijs ferner aufgestellte Behauptung, daß nicht Jodmonochlorid, sondern die unterjodige Säure die bei der Addition wirksame Substanz ist, soll hier nicht eingegangen werden, obwohl der Autor wichtige Gründe dafür anführt. Jedenfalls ist das Endprodukt der Addition dasselbe, ob man nun annimmt, die unterjodige Säure oder das Jodmonochlorid sei die wirksame Substanz. Wijs selbst schlägt vor, die Hüblsche Lösung durch eine Lösung von Jodchlorid zu ersetzen; die Beschreibung dieser Methode folgt hier.

2. Bestimmung der Jodzahl nach Wijs. Man löst 13 g Jod in einem Liter Eisessig auf und bestimmt in 25 ccm den Gehalt an Jod. Alsdann leitet man durch den Rest der Lösung gewaschenes und getrocknetes Chlor, bis der Titer verdoppelt ist. Dieser Punkt, bei dem also alles Jod

in Jodmonochlorid umgewandelt ist, gibt sich durch einen deutlichen Farbenumschlag zu erkennen.

Der Eisessig muß durch Erhitzen mit Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure auf etwaige oxydierbare Verunreinigungen geprüft werden; die so behandelte Probe darf auch bei längerem Stehen keine grüne Färbung zeigen.

Die Bestimmung der Jodzahl mittels der Wijsschen Lösung geschieht in derselben Weise wie mittels der Hüblschen Lösung unter Anwendung eines Überschusses an Jodchlorid. Die Reaktion mit dem Fett vollzieht sich jedoch in viel kürzerer Zeit: bei trocknenden Ölen in einer, höchstens in zwei Stunden (statt 12 bis 18 Stunden), bei halbtrocknenden in einer halben bis ganzen Stunde (statt 8 bis 10 Stunden), bei Ölen und Fetten, deren Jodzahl unter 100 liegt, genügt eine halbe Stunde. Außer diesem erheblichen Vorteil hat die Wijssche Lösung noch den anderen vor der Hüblschen Lösung, daß ihr Titer sehr lange Zeit unverändert bleibt; Lewkowitsch fand den Titer nach 5 Monaten unverändert und empfiehlt aufgrund seiner großen Erfahrung, welche die genannten Vorzüge bestätigt, die Wijssche Modifikation des Hüblschen Verfahrens aufs wärmste.

Reduktionsanalysen.

Es ist eigentlich nicht nötig, die wenigen Methoden, bei welchen die zu titrierende Substanz sich in der höchsten Oxydationsstufe befindet und durch die Titerflüssigkeit zu einer niedrigeren reduziert wird, unter einer besonderen Rubrik als Reduktionsmethoden zusammenzufassen, um so weniger als die Analyse in vielen Fällen doch mit einer Oxydation beendigt wird, ähnlich wie alkalimetrische Bestimmungen häufig durch acidimetrische, und umgekehrt, beendigt werden. Die wichtigste Methode ist die

Bestimmung des Ferrieisens mit Stannochlorid.

Das Prinzip der Methode besteht darin, das Eisen vollständig in Ferrichlorid überzuführen und dieses mit einer

Lösung von Stannochlorid zu Ferrochlorid zu reduzieren nach der Gleichung:

$$2\,FeCl_3 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2\,FeCl_2.$$

Ist der Wirkungswert der Stannolösung bekannt, so kommt es nur darauf an, das Ende der Reaktion zu erkennen. Die Ausführungsarten nach Penny, von dem das Prinzip herstammt, und nach Wallace[1]) kommen als ungenaue nicht mehr in betracht. R. Fresenius[2]) hat die Methode zu einer genauen gemacht und H. Uelsmann[3]) hat eine Vereinfachung vorgeschlagen.

Tropft man die Stannolösung zu der gelben Ferrichloridlösung, so wird die Lösung immer heller und schließlich ganz farblos. Uelsmann hat, wie weiter unten gezeigt, die Bedingungen festgestellt, unter denen diese einfachste aller Endreaktionen genaue Resultate gibt. Werden diese Bedingungen nicht erfüllt, so ist der Übergang aus der schwachen Gelbfärbung in farblos unbestimmt. Fresenius hatte deshalb den Umweg eingeschlagen, einen Überschuß von Zinnlösung zur Ferrilösung hinzuzufügen und den Überschuß durch eine auf die Zinnlösung eingestellte Jodlösung, nach Zusatz von Stärke, also bis zur Blaufärbung, zurückzutitrieren:

$$SnCl_2 + 2\,J + 2\,HCl = SnCl_4 + 2\,HJ.$$

Zur Herstellung der als Urtiterlösung dienenden Ferrichloridlösung können alle die S. 303 ff. erwähnten Ursubstanzen, also entweder metallisches Eisen, chemisch rein oder von bekanntem Eisengehalt, oder Eisenoxyd oder Eisensalze von bekanntem Eisengehalt dienen. Am einfachsten wäre die Anwendung des S. 332 beschriebenen reinen Eisenoxyds, da eine abgewogene Menge, in Salzsäure gelöst, sofort die Titerflüssigkeit gibt. Man stellt gewöhnlich eine empirische Ferrichloridlösung dar, die 10 g Eisen im Liter enthält. Hierzu hat man, nach der Proportion:

---

1) Dinglers polyt. Journ. **149**, 440 (1858).
2) Zeitschr. f. analyt. Chemie **1**, 26 (1862).
3) Dieselbe Zeitschr. **16**, 50 (1877).

$$\begin{array}{l} 2\,Fe \quad Fe_2O_3 \\ 111{,}7 : 159{,}7 = 10 : x, \text{ woraus } x = 14{,}297, \end{array}$$

14,297 g Fe_2O_3 abzuwägen. Man löst das Oxyd durch Erwärmen mit etwa 100 ccm konzentrierter Salzsäure und verdünnt auf 1 Liter. Bei dieser Darstellung der Eisenlösung fällt das umständliche Verjagen der Jod ausscheidenden Nebenprodukte fort, was bei der Anwendung von metallischem Eisen oder von Ferrosalz mit großer Sorgfalt geschehen muß.

Benutzt man als Ursubstanz, wie es meist noch geschieht, Blumendraht mit einem Gehalt von 99,6% Eisen, so löst man 10,04 g (= 10 g Eisen) in Salpetersäure, verdampft die Lösung in einer Porzellanschale und erhitzt den Rückstand bis zur Zersetzung der Nitrate und Verbrennung des Kohlenstoffs. Das Eisenoxyd wird in 100 ccm konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen gelöst und die Lösung nochmals zur Trockne verdampft, um Spuren von Salpetersäure gänzlich zu entfernen. Schließlich löst man das Ferrichlorid in 40 bis 50 ccm konzentrierter Salzsäure und verdünnt auf 1 Liter. Den Draht in Salzsäure und Kaliumchlorat zu lösen, empfiehlt Ledebur nicht, weil die letzten Spuren von Chlor selbst durch mehrstündiges Kochen nicht ganz entfernt werden. Bei dem vorhin besprochenen Eindampfen der Lösung des Eisenoxyds in Salzsäure würde wohl der von Low (S. 587) empfohlene Zusatz von Bromwasser zur Zerstörung der Stickstoffverbindungen zweckmäßig sein.

Die Stannochloridlösung wird nach S. 323, 571 bereitet, indem man 25 g Zinn mit 60 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt, wobei die Einwirkung durch Zusatz einiger Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure oder eines Stückes Platinblech beschleunigt wird. Die Lösung wird mit 150 ccm Salzsäure und 150 ccm Wasser verdünnt, filtriert, mit Wasser auf ein Liter gebracht und, wie S. 323 beschrieben, vor Oxydation geschützt.

Die Jodlösung braucht, ebenso wie die Zinnlösung,

keinen bekannten Gehalt zu haben; man hat nur ihren Wirkungswert gegen die Zinnlösung festzustellen. Man löst etwa 10 g Jod unter Zusatz von 20 g Jodkalium zu einem Liter auf. Alsdann bringt man 1 oder 2 ccm Stannolösung (größer ist der zurückzutitrierende Überschuß der Zinnlösung selten) in 10 ccm Wasser, fügt Stärkelösung hinzu und titriert mit der Jodlösung bis zur Blaufärbung, so daß man also das Verhältnis kennt: 1 ccm Jodlösung entspricht S ccm Zinnlösung.

Bestimmung des Titers der Zinnlösung. Man verdünnt 50 ccm der Eisenlösung mit der gleichen Menge Wasser, erhitzt in einem Becherglase zum Sieden und läßt die Zinnlösung aus der Bürette zufließen, bis die Eisenlösung entfärbt ist. Wenn die Lösung fast farblos ist, wartet man mit dem weiteren Zusatz von Zinnlösung einige Sekunden um dem etwas langsam wirkenden Stannochlorid Zeit zur Einwirkung zu lassen. Auf diese Weise wird der Überschuß von Zinnlösung möglichst gering, so daß eine kleine Ungenauigkeit im Verhältnis des Stannochlorids zum Jod um so weniger ins Gewicht fällt. Man kühlt alsdann das bedeckte Glas in Wasser ab, fügt Stärkelösung hinzu und titriert mit der Jodlösung bis zur Blaufärbung. Die verbrauchten Kubikzentimeter Jodlösung werden nach dem Verhältnis 1 ccm Jodlösung = S ccm Zinnlösung in Kubikzentimeter Zinnlösung umgerechnet und das so erhaltene kleine Volum Zinnlösung von dem zur Entfärbung der Eisenlösung verbrauchten Gesamtvolum abgezogen. Die Differenz ist das Volum Zinnlösung, welches zur Reduktion der 50 ccm Ferrilösung verbraucht wurde. Hieraus berechnet man den Titer der Zinnlösung, d. h. die Gewichtsmenge Eisen, die durch 1 ccm Stannochlorid angezeigt wird.

Uelsmann hat, wie schon erwähnt, gezeigt, daß das Verschwinden der gelben Farbe der Eisenlösung als Endreaktion dienen kann, wenn man die konzentrierte Ferrilösung mit so viel konzentrierter Salzsäure versetzt, daß auf 10 ccm Lösung 25 ccm Säure kommen, und wenn man die Titration in der siedend heißen Eisenlösung

vornimmt. Arbeitet man in einer Porzellanschale und bei Tageslicht, so ist die Methode in dieser Ausführung unstreitig die kürzeste von allen Eisenbestimmungen. Bei künstlichem Licht ist das Verschwinden der Farbe allerdings weniger scharf zu erkennen.

Man mißt 50 ccm der Ferrilösung (= 0,5 g Eisen) in eine Porzellanschale, fügt 125 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und läßt aus der Bürette die Zinnlösung bis zur Entfärbung zufließen. Aus dem verbrauchten Volum Zinnlösung ergibt sich unmittelbar ihr Titer, der jeden Monat ein- oder zweimal kontrolliert werden muß.

Der Inhalt der Bürette muß natürlich vor Erwärmen geschützt werden. De Koninck benutzt eine gewöhnliche Quetschhahnbürette, deren Ausflußrohr zweimal nach entgegengesetzten Richtungen rechtwinklig umgebogen ist; der mittlere, horizontale Teil des Rohres ist lang genug, damit man die Bürette seitwärts von der Schale aufstellen kann.

Ausführung der Bestimmung. Man löst 1 bis 1,5 g Erz, nachdem man die abgewogene Probe zur Zerstörung von organischen Substanzen im Platintiegel unter Luftzutritt bei dunkler Rotglut geröstet hat, in konzentrierter Salzsäure. Um zu prüfen, ob die Lösung Ferroeisen enthält, bringt man einen ganz kleinen Tropfen auf Porzellan und fügt einen Tropfen verdünnter frisch bereiteter Lösung von Kaliumferricyanid hinzu. Färbt sich die Mischung nicht rein braun sondern blau, so muß die Eisenlösung oxydiert werden, s. hierüber S. 611. Das zweckmäßigste Oxydationsmittel ist wohl Wasserstoffsuperoxyd, weil sich sein Überschuß leicht durch Kochen entfernen läßt. Läßt sich der Eisengehalt des Erzes durch Salzsäure vollständig in Lösung bringen, so braucht man die Lösung nicht zu filtrieren.

Je nachdem man nun nach Fresenius oder nach Uelsmann titrieren will, verdünnt man die Lösung mit Wasser auf 100 bis 150 ccm, oder mit konzentrierter Salz-

säure und verfährt, wie bei der Titerstellung nach den beiden Verfahren beschrieben wurde (S. 612).

Über die Möglichkeit eines Verlustes durch Verflüchtigung von Ferrichlorid mögen hier folgende Angaben Platz finden, welche zeigen, daß bei den Autoren verschiedene Ansichten über diesen Punkt herrschen.

R. Fresenius[1]) hat festgestellt, 1., daß beim Verdampfen einer mit konzentrierter Salzsäure versetzten Lösung von Ferrichlorid im Wasserbade kein Verlust eintritt; 2. daß man eine mit Chlornatrium und Salzsäure versetzte Ferrichloridlösung in der Porzellanschale verdampfen und den Rückstand 12 Stunden lang auf dem Wasserbade weiter erhitzen kann, ohne daß Verlust eintritt (dieser Fall kommt bei den Silicatanalysen vor); 3. daß man eine salzsaure Ferrichloridlösung $1^1/_2$ Stunden lang im Sieden erhalten kann, ohne daß sich Ferrichlorid verflüchtigt.

L. P. Marchlewski[2]) fand durch Versuche, daß bei der Oxydation von Eisen, sowohl mit Königswasser als mit Kaliumchlorat und Salzsäure, eine geringe Verflüchtigung stattfindet, wenn bis zur vollständigen Trockne, unter Einhaltung der notwendigen experimentellen Vorsichtsmaßregeln, eingedampft wird.

L. L. de Koninck[3]) hat die Angaben von Fresenius experimentell bestätigt.

O. Herting[4]) bemerkt zu einer Vorschrift, nach welcher Magneteisenerz mit Salzsäure $^3/_4$ Stunden lang in einem Kölbchen gekocht werden soll: Vorsicht! Eisenchlorid ist nämlich flüchtig, und zwar gar nicht unbedeutend; man bedecke den Kolben beim Erhitzen (auf der Asbestplatte) mit einem Trichter, oder man nehme die Lösung in einem Becherglase vor, das mit einem Uhrglase bedeckt wird.

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 6, 92 (1867).
2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 32, 8 (1893).
3) Traité de chimie analytique minérale I, 345 (1894).
4) Chem.-Ztg. 21, 921 (1897).

Th. Wetzke[1]) hält Verluste schon beim Auflösen für möglich und empfiehlt, in bedecktem Gefäß und nicht bis zum wallenden Sieden zu erhitzen.

L. L. de Koninck[2]) hat die Frage der Verflüchtigung des Ferrichlorids durch Verdunstung einer sauren Lösung im Jahre 1899 nochmals untersucht und gezeigt, 1. daß Ferrichlorid nicht verflüchtigt wird, so lange es in Lösung ist, 2., daß es sich in sehr geringer Menge verflüchtigt, wenn man den Verdunstungsrückstand in einem Strom saurer Dämpfe zu stark erhitzt. Die letztgenannte Operation wird ja gewöhnlich nicht ausgeführt.

A. Ledebur[3]) warnt davor, die Porzellanschale mit dem eingedampften Ferrichlorid zu stark zu erhitzen, weil sonst Ferrichlorid verflüchtigt werden kann.

Angesichts so vieler sich widersprechenden Angaben, empfiehlt es sich, die Vorsichtsmaßregeln anzuwenden, die auf jeden Fall vor Verlust schützen.

Bestimmung des Ferrieisens mit Titantrichlorid.

Diese Methode ist S. 436 schon beschrieben worden.

E. Knecht und E. Hibbert[4]) haben die stark reduzierende Wirkung des Titantrichlorids auch zur maßanalytischen Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd, Persulfat und Zinn angewandt. Die Methoden haben indes vor den gewöhnlichen keine Vorzüge, weshalb hier nur darauf verwiesen wird. (Vergl. auch Nachträge.)

Bestimmung der Perchlorate.

Die Perchlorate werden von den gewöhnlichen Reduktionsmitteln wie schweflige Säure, Jodwasserstoff, Ferrosalz, Zink, Natriumamalgam u. a. auch nach längerem Kochen nicht reduziert. B. Sjollema[5]) fand, daß Kalium-

1) Zeitschr. f. öff. Chemie 3, 575 (1897).
2) Chem.-Ztg. 23, 65 (1899).
3) Leitfaden f. Eisenhütten-Labor. 5. Aufl., 36 (1900).
4) Ber. d. deutschen chem. Ges. 38, 3324 (1905).
5) Zeitschr. f. anorg. Chemie 42, 127 (1904).

perchlorat quantitativ zu Kaliumchlorid reduziert wird, wenn man es mit Ferrohydroxyd längere Zeit kocht. Das Ferrohydroxyd wird in der Lösung des Perchlorats durch Zusatz von Ferrosulfat und Natronlauge erzeugt, wobei das Verhältnis dieser beiden Körper so gewählt werden muß, daß die Lösung nicht alkalisch wird.

Das Ferrohydroxyd wird bei dem Prozeß nur bis zu Ferroferrihydroxyd oxydiert:

$$KClO_4 + 12\,FeO(H_2O)_x = KCl + 4\,Fe_3O_4(H_2O)_x.$$

Man kocht 0,4 g Kaliumperchlorat im Glaskolben mit einer Lösung von 40 g Eisenvitriol in ungefähr 100 ccm Wasser und 25 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,33) drei Stunden lang. Danach wird der Niederschlag der Eisenhydroxyde auf Zusatz von 25 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,32 bis 1,33) erwärmt; nach einiger Zeit werden nochmals 25 ccm der Säure zugesetzt, worauf man den Kolben mit einem Waschaufsatz verschließt und die Lösung eine halbe Stunde lang kocht. Das Waschwasser wird mit der Lösung vereinigt, das Ganze nach dem Erkalten auf 500 ccm verdünnt und in 250 ccm des Filtrates das Chlor nach Volhard titriert.

Die Resultate sind nicht ganz genau, und die Methode ist wegen der großen Menge der anzuwendenden Reagenzien nicht sehr bequem.

V. Rothmund[1]) fand im Titanosulfat $Ti_2(SO_4)_3$ ein bequemeres Reduktionsmittel für Kaliumperchlorat:

$$KClO_4 + 4\,Ti_2(SO_4)_3 + 4\,H_2SO_4 = KCl + 8\,Ti(SO_4)_2 + 4H_2O.$$

Der Autor benutzt eine Titanosulfatlösung, die im Liter etwa 24 g Ti und so viel H_2SO_4 enthält, daß, wenn dieses ganz als freie Schwefelsäure vorhanden wäre, etwa 198 g H_2SO_4 vorhanden sind. Von dieser Lösung werden zu etwa 0,14 g Kaliumperchlorat 30 ccm und außerdem noch 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt; das Ganze wird in einem mit einem kleinen Kühler versehenen Erlenmeyer-

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 62, 108 (1909).



kolben, unter Durchleiten von Kohlendioxyd, eine Stunde lang gekocht. Nach dem Abkühlen oxydiert man das überschüssige Titanosalz mit Kaliumpermanganat und titriert das Chlor nach Volhard.

Zur Bestimmung von Chlorat neben Perchlorat reduziert man das Chlorat mit Ferrosalz (nach S. 403), wodurch das Perchlorat nicht reduziert wird. In einer anderen Menge reduziert man Chlorat und Perchlorat mit Titanosulfat und bestimmt das Gesamtchlor.

Die wichtige Bestimmung des Perchlorats im Chilisalpeter[1]) kann nach der Titanosulfatmethode ausgeführt werden, wenn man vorher die Salpetersäure, die vom Titanosulfat ebenfalls reduziert würde, mittels Reduktion durch den Strom in Ammoniumsulfat überführt[2]).

Fällungsanalysen.

Bei den bis hierhin beschriebenen Methoden gibt sich das Ende der Reaktion zwischen dem zu bestimmenden Körper und der Titerflüssigkeit durch eine Farbreaktion zu erkennen, wobei die titrierte Lösung aber klar bleibt. Zu den Fällungsmethoden müßten im Prinzip diejenigen gehören, bei denen durch die Einwirkung der Titerflüssigkeit auf die zu titrierende Lösung ein Niederschlag entsteht, so daß das Ende der Reaktion erreicht ist, wenn ein Tropfen der Titerflüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Das hiernach sehr ausgedehnt erscheinende Gebiet der Fällungsanalysen wird aber dadurch beschränkt, daß nur wenige Niederschläge die Eigenschaft haben, sich genügend schnell abzusetzen, um die Bildung einer weiteren Fällung oder das Ausbleiben einer Fällung erkennen zu lassen. In einigen Fällen kann man sich dadurch helfen, daß man, wenn die Reaktion sich ihrem Ende nähert, einen Tropfen der trüben Flüssigkeit herausnimmt und mit einer

1) S. A. Classen, Ausgewählte Methoden II, 377.

2) S. A. Classen, Quant. Anal. durch Elektrolyse, 5. Aufl., S. 217 (1908).

dritten Substanz in Berührung bringt, die mit der Titerflüssigkeit eine leicht erkennbare Reaktion gibt. Titriert man z. B. eine alkalische Zinklösung mit einer Natriumsulfidlösung, so gibt ein Tropfen der vom weißen Zinksulfid getrübten Flüssigkeit mit einem Bleisalz eine schwarze Färbung, sobald der geringste Überschuß von Natriumsulfid in der trüben Flüssigkeit vorhanden ist. Selbstredend darf der Niederschlag, also hier das Zinksulfid mit dem dritten Körper keine Reaktion geben, eine Bedingung, die im vorliegenden Falle erfüllt ist. Es besteht nur der Übelstand, daß die Endreaktion eine Tüpfelprobe ist; falls man daher den geprüften Tropfen nicht wieder zur Flüssigkeit hinzufügen kann, verursacht zu häufiges Vornehmen einer solchen Probe einen Verlust an der zu bestimmenden Lösung. Man macht deshalb gewöhnlich einen Vorversuch, um den Verbrauch an Titerlösung annähernd zu kennen. In anderen Fällen kann man die dritte Substanz, die bei den Fällungsanalysen, ebenso wie bei den früher beschriebenen Methoden, als „Indicator" bezeichnet wird, der zu titrierenden Lösung direkt zusetzen. Bedingung ist aber, daß die Färbung, welche die Titerlösung mit dem Indicator hervorbringt, erst dann bleibend erscheint, wenn die zu titrierende Substanz vollständig ausgefällt ist. Will man z. B. Chlor im Chlornatrium mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalt titrieren, so kann man der Chlornatriumlösung eine geringe Menge Kaliumchromat als Indicator zusetzen. Die einfließende Silberlösung erzeugt zwar außer dem weißen Niederschlage von Chlorsilber auch den rotbraunen von Silberchromat; allein dieser Niederschlag wandelt sich beim Umrühren sofort in weißes Chlorsilber um, solange noch Chlornatrium vorhanden ist, weil das Chlorsilber weniger löslich ist als das Silberchromat. Die Umwandlung des einen Niederschlages in den anderen läßt sich auf folgende Weise erklären. Da der Silberchromatniederschlag, wie überhaupt alle Niederschläge, nicht vollständig unlöslich ist, so enthält eine Lösung, in der er vorhanden ist, Silberionen und Chromationen im zusammengesetzten

Gleichgewicht mit dem gelösten undissoziierten Silberchromat und dem ungelösten Silberchromat. In Gegenwart der Chlorionen des Chlornatriums können aber die Silberionen nicht bestehen, sondern fallen in Form von Chlorsilber aus. Hierdurch wird das vorhin erwähnte Gleichgewicht gestört; um es wieder herzustellen, zerfällt das undissoziierte Silberchromat in Ionen, was zur Folge hat, daß die Lösung nicht mehr mit gelöstem Silberchromat gesättigt ist. Es gehen daher weitere Mengen des Silberchromatniederschlages in Lösung usw., bis das ganze Silberchromat in Chlorsilber umgewandelt ist.

Wenn schließlich alle Chlorionen in Form von Chlorsilber ausgefällt sind, so bringt der nächste Tropfen Silberlösung einen bleibenden Niederschlag von Silberchromat hervor, der die ganze Flüssigkeit, in welcher das Chlorsilber suspendiert ist, rötlich färbt.

Zu den Fällungsanalysen rechnet man auch einige Methoden, bei denen die Hauptreaktion nicht in einer Fällung, sondern in einer Komplexbildung, die Endreaktion dagegen im Auftreten oder im Verschwinden einer Fällung besteht (Bestimmung der Cyanide nach Liebig und des Nickels nach Moore). Das Nähere hierüber s. bei der Beschreibung dieser Methoden.

Bestimmung des Silbers.

Die Eigenschaft des Silbers, mit den Halogenen, namentlich mit Chlor, Niederschläge zu geben, die sich durch Schütteln schnell absetzen, wodurch es möglich wird, in der klaren Lösung eine neue Fällung scharf zu erkennen, macht das Metall, wie kein zweites, für die Bestimmung durch Fällung geeignet. Das Silber war daher auch einer der ersten Körper, an deren Bestimmung sich die Maßanalyse ausgebildet hat (vgl. S. 1). Aber auch unter Anwendung von Indicatoren geben einige Fällungsmethoden die genauesten Resultate.

Methode von Gay-Lussac. Bei dieser bildet die Endreaktion das Ausbleiben einer weiteren Fällung, also

ohne Anwendung eines Indicators. Die große Genauigkeit wird bei dieser Methode dadurch erzielt, daß man das Silber bis auf eine sehr geringe Menge durch eine Kochsalzlösung von bekanntem Wirkungswert ausfällt und danach den geringen, in Lösung gebliebenen Rest Silber durch eine Kochsalzlösung fällt, die nur den zehnten Teil des Wirkungswertes der ersten besitzt.

Von der stärkeren Lösung, „empirische Normalkochsalzlösung" genannt, sollen 100 ccm (oder annähernd 100 ccm, s. unter b) 1 g Silber fällen [1]). Nach der Gleichung:

$$\underset{107,88\ Ag}{AgNO_3} + \underset{58,46}{NaCl} = AgCl + NaNO_3$$

und der Proportion:

$$\overset{g\ Ag}{107,88} : \overset{g\ NaCl}{58,46} = 1 : x, \text{ woraus } x = 5,419,$$

hat man also 5,419 g reines Chlornatrium zu 1 Liter aufzulösen.

Zur Darstellung der schwachen Lösung, der „Zehntelkochsalzlösung" verdünnt man 100 ccm der Normallösung auf 1 Liter.

Die erste Frage, wie bei allen Titriermethoden, ist nun die: von welcher Ursubstanz geht man zur Herstellung der Titerlösung aus? Es kommen hierzu nur zwei Substanzen in Frage, 1. chemisch reines Chlornatrium, 2. chemisch reines Silber.

a) Chlornatrium als Ursubstanz. Fr. Mohr empfahl als Ursubstanz das in der Natur in durchsichtigen farblosen Würfeln vorkommende Steinsalz. Zeigt sich eine Probe frei von Schwefelsäure, Calcium, Magnesium und sonstigen Metallen, so bildet dieses Salz unstreitig die bequemste Ursubstanz, weil man durch Zerkleinern und Absieben des Staubes ein feinkörniges Pulver daraus herstellen

1) Die Bezeichnung „normal" hat also hier eine andere Bedeutung als bei den übrigen Normallösungen in der Titriermethode, vgl. S. 100).



kann, das die günstigste Form für das Abwägen besitzt. Man trocknet das Pulver bei etwa 300°, füllt es in eine verschließbare Flasche, die man unter dem Exsiccator aufbewahrt und wägt am besten, gleich nach dem Erkalten, mehrere Proben von 5,419 g in Wägegläschen ab; diese Proben sind für den Gebrauch nach beliebig langer Zeit ohne vorheriges Erhitzen fertig.

„Chemisch reines Chlornatrium", von den Handlungen bezogen, ist natürlich ebenso brauchbar, wenn es sich bei der Prüfung als wirklich chemisch rein erweist; es besitzt nur nicht die körnige Beschaffenheit des Steinsalzpulvers; Trocknen und Abwägen geschieht wie bei diesem.

Eine unter den angegebenen Bedingungen hergestellte Normalkochsalzlösung bedarf keiner weiteren Urprüfung; man muß annehmen, daß 100 ccm davon genau 1 g Silber fällen, weil ja die stöchiometrischen Zahlen der Gleichung S. 620 mit äußerster Genauigkeit festgestellt sind.

Zur Herstellung der Zehntelkochsalzlösung bringt man mit der Pipette 100 ccm der Normallösung in einen Literkolben und verdünnt auf 1 Liter. 1 ccm Zehntellösung fällt also 0,001 g Silber. Daß bei diesen Arbeiten, bei denen es meistens auf hohe Genauigkeit ankommt, alle die früher (S. 80ff.) beschriebenen Vorsichtsmaßregeln in bezug auf Übereinstimmung der Meßgefäße, Gleichmäßigkeit der Temperatur der Lösungen und richtiges Auslaufen der Pipetten, peinlichst eingehalten werden müssen, bedarf kaum der Erwähnung. Man mag noch so überzeugt sein von der garantierten Richtigkeit des Literkolbens und der 100 ccm-Pipette, so ist es doch unerläßlich, eine Prüfung damit vorzunehmen, und die besteht darin, daß man die mit Wasser gefüllte Pipette, unter Beobachtung der Vorschrift über das Auslaufenlassen (S. 73, 82), zehnmal in den Literkolben entleert und zusieht, ob alsdann der Meniscus genau an der Marke steht. Ist dies nicht der Fall und auch nicht bei einer Wiederholung der Operation, so bezeichnet man die gefundene Stelle durch Aufkleben eines mit einem Strich versehenen Streifens Papier und hat dann die Gewißheit,

daß eine in derselben Weise ausgeflossene Pipettenfüllung stets genau den zehnten Teil des durch die Marke bezeichneten Kolbeninhaltes beträgt, und nur hierauf kommt es an.

b) Silber als Ursubstanz. Obschon Chlornatrium leichter als Silber auf Reinheit geprüft und, wenn nötig, gereinigt werden kann, so ziehen doch viele das Silber als Ursubstanz vor. Nach dem Prinzip, einen Stoff wenn möglich mit dem Stoff selbst zu messen, ist dies ja auch richtiger. Man ist aber auf die Garantie angewiesen, welche die Gold- und Silberscheideanstalten für die Reinheit des von ihnen gelieferten Silberblechs leisten. Als Lösungsgefäß benutzt man eine mit Glasstopfen verschließbare, kurzhalsige Flasche von etwa 250 ccm Inhalt, die Siedetemperatur verträgt. Der Glasstopfen soll unten spitz zulaufen, damit beim Öffnen möglichst wenig Flüssigkeit daran hängen bleibt. In die Flasche bringt man 1 g Silber und etwa 8 ccm chlorfreie Salpetersäure (spez. Gew. 1,28) und kocht nach erfolgter Lösung, bis sich keine braunen Dämpfe mehr entwickeln; das Austreiben der Dämpfe befördert man durch Hineinblasen mit einer Glasröhre. Vermeidet man Verluste durch Verspritzen, so kommen die Spuren von Silber nicht in betracht, die nach Stas von den braunen Dämpfen mitgenommen werden sollen.

Da nun das Prinzip der Methode, wie eingangs erwähnt, darin besteht, nicht alles Silber, sondern nur den größten Teil durch die Normalkochsalzlösung auszufällen, so darf diese Lösung nicht genau 5,419 g Chlornatrium enthalten, sondern etwa 5,400 g NaCl. Die Lösung wird in einer Standflasche aufbewahrt, die, wie in Fig. 25 gezeichnet, gestattet, die 100 ccm-Pipette von unten her zu füllen.

Man fügt nun genau 100 ccm Normallösung zur Silberlösung und schüttelt die verschlossene Flasche kräftig, bis sich das zusammengeballte Chlorsilber abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist.

Zum Ausfällen des geringen Silberrestes läßt man die Zehntelkochsalzlösung aus einer in 0,1 ccm geteilten Bürette,

die im ganzen nur 10 bis 15 ccm faßt, vorsichtig zufließen, und zwar so, daß die Kochsalzlösung sich zunächst nur an der Oberfläche der spezifisch schwereren Lösung in der Schüttelflasche verteilt. Bildet sich hierbei eine Trübung, so schüttelt man wieder und fährt in dieser Weise fort, bis keine Trübung mehr eintritt. Setzt man gegen Ende jedesmal 0,05 ccm Lösung hinzu, so zählt man den letzten Zusatz, der keine Trübung mehr erzeugt hat, nicht mit, und da man annehmen kann, daß auch der vorletzte Zusatz etwas zu groß war, so nimmt man diesen nur halb, zählt also 0,025 anstatt 0,05 ccm und wird alsdann der Wahrheit möglichst nahe sein. Hat man nun von der Zehntelkochsalzlösung Z ccm, nach der vorhin beschriebenen Art gezählt, verbraucht, so entsprechen $\left(100 + \frac{Z}{10}\right)$ ccm der empirischen Normalkochsalzlösung 1 g Silber, und mit diesem Wirkungswert wird bei den Titrationen gerechnet.

Ausführung einer Silberbestimmung. Die höchste Genauigkeit wird erreicht, wenn die Menge des zu fällenden Silbers möglichst annähernd 1 g beträgt. Diese notwendige Bedingung ist ein Nachteil der Gay-Lussacschen Methode, den die weiter unten beschriebene Volhardsche Methode nicht besitzt. Am einfachsten bestimmt man den Silbergehalt einer Legierung annähernd durch direktes Titrieren einer in Salpetersäure gelösten Probe mit der empirischen Normalkochsalzlösung. Weicht der Silbergehalt weit von 100% ab, so kann man auf zweierlei Art verfahren, entweder: 1., man berechnet aus dem gefundenen Silbergehalt, wie viel man von der Legierung abwägen muß, um etwas mehr als 1 g Silber in der Einwage zu haben, oder 2., man setzt zu 1 g der Legierung so viel chemisch reines Silber (Feinsilber), daß der Gesamtgehalt etwas mehr als 1 g Silber ausmacht. Lösen, Titrieren und Berechnen geschieht genau so wie bei der Titerstellung. In der Regel wird der Silbergehalt nicht auf hundert, sondern auf tausend Teile der Legierung angegeben.

Bemerkungen. Vor allem ist zu beachten, daß die angestrebte hohe Genauigkeit zunächst nur für die gelöste Probe gilt, für eine größere Menge der Legierung auch dann, wenn der Silbergehalt annähernd 1000 beträgt. In Legierungen jedoch, in denen er nur $^{900}/_{1000}$ beträgt, wie in den gewöhnlichen Silbermünzen (Mark, Franc, Krone), können schon an verschiedenen Stellen des Geldstückes Unterschiede bis zu 1,7 Tausendstel vorkommen. Es liegt dies an der ungleichen Erstarrung der Silberlegierungen, derzufolge sich die Legierung beim Abkühlen zum Teil entmischt, so daß einzelne Teile des Blocks etwas mehr Silber enthalten als andere (Liquation).

Was die Endreaktion beim Titrieren anlangt, so kann man fragen, wie viel Silber läßt sich durch die Trübung der Lösung noch erkennen? Auf diese Frage läßt sich aufgrund der in der Literatur vorhandenen Angaben keine bestimmte Antwort geben. So fand F. Jackson[1]) die Empfindlichkeitsgrenze zu 1 Teil Silber in 32 000 Teilen Lösung, indem er Tropfen einer Lösung von 50 g NaCl in 1 Liter zu 1 ccm verdünnter Silberlösung hinzufügte. Der Autor gibt aber selbst zu, daß die Abweichung seiner Resultate von denen anderer Autoren in den von ihm gewählten Versuchsbedingungen zu suchen ist. Die Grenze liegt bei der Gay-Lussacschen Methode weiter; denn es lassen sich noch leicht 0,0005 g Ag in den etwa 110 ccm Lösung erkennen, während nach Jackson sich nur etwa 0,003 g Ag in 110 ccm Lösung nachweisen ließen. W. Böttger[2]) hat die „Sichtbarkeitsschwelle" des AgCl zu $0{,}16 \cdot 10^{-5}$ Mol pro Liter bestimmt, was ca. 0,00002 g Ag in 110 ccm entspricht. Die Benutzung solcher Angaben wird dadurch überflüssig, daß man Titerstellung und Titration, wie beschrieben, unter gleichen Versuchsbedingungen ausführt. Am sichersten geht man in allen Fällen, wenn man selbst Versuche über die Empfindlichkeitsgrenze einer Reaktion unter den jeweiligen Versuchsbedingungen anstellt.

1) Journ. Americ. Chem. Soc. 25, 942 (1903).

2) Wallach-Festschrift, 282 (1909), Leipzig.

Von Wichtigkeit ist aber das Verhalten des Chlorsilbers in der Flüssigkeit, wenn man die Titration in anderer Weise als der vorhin beschriebenen ausführt. Es sei zuerst der Versuch beschrieben, durch den G. J. Mulder[1]) das Verhalten des Chlorsilbers erkannt hat. Dieser Autor hatte gefunden, daß 0,0002 g Silber (als Nitrat) in 200 ccm Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge Kochsalz versetzt, noch eine bläuliche milchige Trübung geben. Demnach läßt sich noch 1 Teil Silber in 1 000 000 Teilen Wasser deutlich erkennen; die Gegenwart von verdünnter Salpetersäure ändert daran nichts[2]). Damit man einen Niederschlag deutlich unterscheiden kann, ist indessen die vierfache Menge Silber erforderlich.

Gesetzt nun, man habe 1,002 g reines Silber in Salpetersäure aufgelöst und mit 100 ccm einer richtigen empirischen Normalkochsalzlösung (5,419 g NaCl im Liter, S. 620) 1 g Silber auf einmal gefällt, so sind also noch 0,002 g Silber

1) Wenn die Grenze der Erkennbarkeit eines Körpers durch das Zahlenverhältnis ausgedrückt wird, wie z. B. oben, 1 Teil Silber ist in 1 000 000 Teilen Wasser noch zu erkennen, so spielt doch auch die absolute Menge des Körpers dabei eine Rolle; eine Trübung erscheint doch gewiß nicht in derselben Stärke, wenn man durch einen Würfel von 1 000 000 ccm Wasser hindurchsieht, das 1 g Silber enthält, oder durch einen Würfel von 200 ccm, mit nur 0,0002 g oder gar durch einen Kubikzentimeter mit nur 0,000001 g Silber, obschon die Konzentration in allen drei Fällen dieselbe ist. Selbstredend ist die Stärke der Trübung auch verschieden, je nach der Dicke der Schicht, in der sich das gleiche Volum Lösung darstellt. Wenn Mulder allgemein von dem Verhältnis 1 : 1 000 000 spricht, so bezieht sich die Angabe tatsächlich nur auf den Versuch, den er mit 0,0002 g Silber in 200 ccm angestellt, und dieses ist ungefähr das Flüssigkeitsvolum, mit dem man es praktisch zu tun hat. F. Mohr erklärte schon, es wäre ihm nicht gelungen, alle von Mulder beschriebenen Tatsachen mit eigenen Augen zu sehen. — Zur Erkennung von 0,00001 g AgCl benutzt man heute besondere, Nephelometer genannte Instrumente, s. Chem.-Ztg. 33, 759 (1909).

2) Die Silber-Probiermethode, deutsch v. Chr. Grimm, 1859, Leipzig bei J. J. Weber. Das Studium dieses Buches kann man heute noch allen empfehlen, die sich mit dem Wesen der Silbertitration genauer vertraut machen wollen.

in Lösung. Um diese zu fällen, setzt man von der richtigen Zehntelkochsalzlösung tropfenweise unter wiederholtem Schütteln hinzu. Da nach S. 621 1 ccm Zehntellösung 0,001 g Silber fällt, so sind 2 ccm Lösung zur Fällung der 0,002 g Ag erforderlich. Benutzt man hierzu eine Bürette, deren Ausflußöffnung so gestaltet ist, daß 20 Tropfen genau 1 ccm ausmachen, jeder Tropfen also $^1/_{20}$ ccm beträgt, so verbraucht man 40 Tropfen Zehntellösung zur Fällung von 0,002 g Silber. Gesetzt, diese Menge Kochsalz ist zugesetzt und man ist, nach der Schwäche der letzten Trübung zu urteilen, sicher, daß der nächste Tropfen keine Trübung mehr erzeugt.

Nehmen wir nun an, man hätte Grund zu glauben, die Silberlösung wäre übertitriert worden, man hätte also zu viel Zehntelkochsalzlösung zugesetzt, und man wollte alsdann den vermeintlichen Kochsalzüberschuß zurücktitrieren, und zwar mit einer Zehntelsilberlösung, d. h. einer Lösung, die in 100 ccm 0,1 g Silber enthält, die somit der Zehntelkochsalzlösung gleichwertig ist. Dann beobachtet man folgendes. Der erste Tropfen Silberlösung erzeugt einen Niederschlag, so daß man annehmen möchte, die Lösung wäre wirklich übertitriert worden; fährt man fort, die Silberlösung tropfenweise hinzuzufügen, und nach jedem Zusatz zu schütteln, so kann man im ganzen 20 Tropfen Silberlösung zusetzen, der nächste bringt keine Fällung mehr hervor. Setzen wir aber voraus, wir hätten diesen 21. Tropfen Silberlösung nicht hinzugefügt, sondern an der immer schwächer werdenden Fällung erkannt, daß mit dem 20. Tropfen die Fällung beendigt wäre. Fügen wir nun wieder tropfenweise die Zehntelkochsalzlösung hinzu, so erzeugt jeder Tropfen wieder eine neue Fällung, bis ebenfalls 20 Tropfen Kochsalzlösung hinzugekommen sind, und dieses Spiel läßt sich nach Mulder abwechselnd mit Zehntelsilber- und Zehntelkochsalzlösung beliebig oft wiederholen.

Man kann nun weiter folgenden Versuch anstellen. Wenn man nach der ersten Titration, nachdem also die Zehntelkochsalzlösung zum ersten Male gerade bis zum

Ausbleiben eines weiteren Niederschlages zugesetzt worden ist, alsdann nicht 20, sondern nur 10 ccm Zehntelsilberlösung hinzufügt, schüttelt und die klare Flüssigkeit von dem vollständig abgesetzten Niederschlage in zwei Reagensgläser abgießt, so erhält man in der einen Hälfte mit der Zehntelsilberlösung, in der anderen mit der Zehntelkochsalzlösung einen Niederschlag; und zwar erfordert jede Hälfte genau 5 Tropfen der Lösungen. Diesen Punkt nennt Mulder den neutralen Punkt, und er hat auf die Ermittelung dieses Punktes eine Art, die Titration auszuführen, gegründet, die vom wissenschaftlichen Standpunkt aus jedenfalls die genaueste genannt werden muß. Allein er erklärt selbst, daß ihn die S. 622 beschriebene Methode am meisten befriedigt hätte, und diese wird auch wohl allgemein angewandt; denn es kommt ja auch bei der Silberbestimmung weniger darauf an, eine bis in alle Einzelheiten nach theoretischen Grundsätzen ausgearbeitete Methode zu besitzen, als vielmehr eine solche, die, wenn Titerstellung und Titration unter gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt werden, genügend genaue Resultate für die Praxis liefert, und dies ist bei der Gay-Lussacschen Methode der Fall. Aus den Ausführungen gehen aber für die Praxis zwei wichtige Regeln hervor: 1. die Titration muß in der S. 623 beschriebenen Weise zu Ende geführt werden, und man darf nicht mit Silberlösung zurücktitrieren; 2. es empfiehlt sich, die empirische Normalkochsalzlösung auf reines Silber einzustellen und nicht aus der berechneten Menge reinen Kochsalzes.

Die letztgenannte Vorschrift steht im Einklang mit der Erklärung, die die Ionentheorie für das merkwürdige Verhalten des Chlorsilbers gibt. Das Chlorsilber ist in Wasser merklich löslich und noch etwas mehr in dem bei der Reaktion sich bildenden Natriumnitrat (s. die Gleichung S. 620), was Mulder durch Versuche festgestellt hat. Allerdings ist das Löslichkeitsprodukt:

$$(Ag^{\cdot})\,(Cl') = k\,(AgCl)$$

in beiden Fällen sehr klein. Wenn man die Reaktion, nach dem Ausfällen der Hauptmenge Silber durch die Normalkochsalzlösung, mit der Zehntelkochsalzlösung zu Ende führt, so kommt man nach einem gewissen Zusatz dieser Lösung, ohne es zu bemerken, an den Mulderschen „neutralen Punkt", d. h., es tritt der Zustand ein, in dem in der Lösung ein zusammengesetztes Gleichgewicht besteht nach dem Schema (S. 18):

$$\begin{array}{l} Ag^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows AgCl \text{ (undissoziiert)} \\ \qquad\qquad\quad \downarrow\uparrow \\ \qquad\qquad\quad AgCl \text{ (Niederschlag).} \end{array}$$

Es ist alsdann so viel Chlorsilber teils im undissoziierten, teils im dissoziierten Zustand gelöst, als dem Löslichkeitsprodukt entspricht. Mulder hat diesen Zustand durch Hinzufügen von nur 10 ccm Zehntelsilberlösung experimentell hergestellt (S. 627). Dieser Gleichgewichtszustand kann dadurch gestört werden, daß gleiche Ionen, entweder $Ag^{\cdot}$ oder Cl', in die Lösung kommen; denn kommen z. B. Silberionen durch Zusatz der Zehntelsilberlösung hinzu, so wird das Löslichkeitsprodukt überschritten, indem der Faktor ($Ag^{\cdot}$) größer wird. Das Gleichgewicht stellt sich jedoch von selbst wieder her, was nur dadurch geschehen kann, daß der andere Faktor (Cl') kleiner wird, d. h. ein Teil Silber- und Chlorionen vereinigen sich zu undissoziiertem Chlorsilber, und da die Lösung hierdurch übersättigt würde, was wegen der bestimmten Löslichkeit des Chlorsilbers nicht möglich ist, so fällt noch etwas Chlorsilber aus. Dasselbe ist der Fall, wenn anstatt Silberionen, Chlorionen hinzukommen. Beide Fälle hat Mulder, wie oben gezeigt, verwirklicht, indem er in beiden Hälften der auf dem neutralen Punkt stehenden Lösung Niederschläge erhielt, in der einen Hälfte durch Zusatz von Silbernitrat, in der anderen durch Chlornatrium. Es ist nun aber für die Praxis der Silberbestimmung gleichgültig, ob man auf umständliche Weise den neutralen Punkt als Endpunkt der Reaktion zu erreichen strebt, oder ob man den neutralen Punkt

nach der S. 622 beschriebenen Methode mit der Zehntelkochsalzlösung so weit überschreitet, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Beide Punkte sind scharf zu erkennen, und die bequemere Methode gibt genügend genaue Resultate.

Ausführung der Silberbestimmung nach J. S. Stas[1]). Wie vorhin gezeigt wurde, läßt sich bei Ausführung der Gay-Lussacschen Methode ein durch Versehen zugesetzter Überschuß von Kochsalzlösung nicht durch Zurücktitrieren mit der Silberlösung messen; will man eine solche Analyse wieder in Ordnung bringen, so muß man einen größeren Überschuß von Silberlösung hinzufügen und die Titration mit der Kochsalzlösung zu Ende führen. Fällt man dagegen das Silber in Form von Bromsilber, anstatt von Chlorsilber, so wird die Rücktitration möglich. Es liegt dies offenbar an der geringeren Löslichkeit des Bromsilbers, derzufolge die zwei auf beiden Seiten des neutralen Punktes liegenden Zustände der Lösung, so nahe aneinander rücken, daß ein Unterschied praktisch nicht ins Gewicht fällt. Nach der Methode von Stas wird die Silberbestimmung in der Brüsseler Münze in folgender Weise ausgeführt.

Die erforderlichen Lösungen sind:

1. Eine Normalbromwasserstoffsäure[2]), von der 100 ccm genau 1 g Silber fällen (ähnlich wie die Kochsalzlösung S. 620). Man verdünnt die käufliche Säure nach dem spezifischen Gewicht so weit, daß 100 ccm etwas mehr als 1 g Silber fällen, bestimmt den genauen Gehalt dieser Säure mit 1 g chemisch reinem Silber, in derselben Weise, wie man die Bestimmung einer unbekannten Silbermenge ausführt (s. weiter unten), und verdünnt die Säure schließlich so, daß 100 ccm genau 1 g Silber entsprechen.

2. Eine Zehntelbromwasserstoffsäure, von der also 1 ccm 0,001 g Silber fällt; sie wird aus der Normalsäure durch Verdünnen hergestellt wie S. 621 beschrieben.

---

1) Nach De Koninck, Traité de chim. anal.)

2) In bezug auf die Bezeichnung „normal“ vgl. S. 620.

3. Eine Zehntelsilberlösung, von der 1 ccm 0,001 g Silber enthält, die also der Zehntelbromwasserstoffsäure gleichwertig ist. Man löst 1 g chemisch reines Silber im Literkolben in möglichst wenig Salpetersäure und verjagt den Überschuß der Säure vorsichtig, ohne die Lösung zum Kochen zu bringen. Nach dem Erkalten wird auf 1 Liter aufgefüllt. Die Lösung hält sich auch im gewöhnlichen Tageslicht, wenn sie frei von organischen Substanzen bleibt.

Bringt man gleiche Volume der beiden Zehntellösungen in einem Fläschchen zusammen, schüttelt und versetzt eine Probe der klaren Flüssigkeit mit Bromwasserstofflösung, eine andere mit Silberlösung, so darf in beiden keine Trübung entstehen.

Ausführung der Titration. Auch bei dieser Methode muß der Silbergehalt der Legierung annähernd bekannt sein (vgl. S. 623). Man wägt so viel von der Legierung ab, daß die in der Probe enthaltene Menge Silber etwas mehr als 1 g beträgt (S. 623). (Handelt es sich um die Titerstellung der Normalbromwasserstoffsäure, so wägt man genau 1 g reines Silber ab.) Als Lösungs- und Schüttelgefäß dient die S. 622 beschriebene Flasche, in welche man die Probe nebst etwa 8 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,286) bringt. Stas fand, daß die gasförmigen Zersetzungsprodukte der Salpetersäure Spuren von Silber aus einem offenen Gefäße wegführen (die aber jedenfalls nicht ins Gewicht fallen); er empfiehlt daher, die Auflösung in der verschlossenen Flasche vorzunehmen. Hat die Flasche die erforderliche Wandstärke, so kann man sie, nachdem man den Stöpsel mit Bindfaden befestigt hat, ohne Gefahr des Zerspringens in einem auf 45 bis 50° erhitzten Wasserbade erwärmen; das Stickstoffoxyd reduziert in dem Maße, wie es sich bildet, einen Teil der Salpetersäure zu salpetriger Säure und Stickstofftetroxyd, die im Überschuß der Salpetersäure gelöst bleiben, so daß kein übergroßer Gasdruck entsteht. Durch die erkaltete Lösung leitet man vorsichtig einen Luftstrom, um die salpetrigen Dämpfe zu verjagen, weil diese zersetzend auf die Bromwasserstoffsäure einwirken könnten.

Die folgenden Operationen müssen, um die Einwirkung des Tageslichtes auf das Silberbromid zu vermeiden, im gelben Lichte ausgeführt werden; zu diesem Zweck sind die Fenster des Laboratoriums mit Blendladen aus gelbem Glase versehen. Zur größeren Sicherheit umhüllt man die Schüttelflasche noch mit einem schwarzen Tuch.

Man läßt nun aus der Pipette 100 ccm Normalbromwasserstoffsäure in die Flasche fließen, wodurch 1 g Silber gefällt wird, und schüttelt. Zu der klaren Lösung fügt man alsdann die Zehntelbromwasserstoffsäure tropfenweise hinzu, schüttelt um und zählt die Tropfen, die über eine ganze Anzahl Kubikzentimeter verbraucht werden, bis ein Tropfen keine Trübung an der Oberfläche der Lösung (vgl. S. 623) mehr hervorbringt. Die Ausflußöffnung der Bürette ist so geregelt, daß 25 Tropfen genau einen Kubikzentimeter (= 0,001 g Ag) ausmachen, also 1 Tropfen = 0,00004 g Ag. Da der letzte Tropfen, der keine Trübung mehr erzeugt hat, nicht mitzählt und der vorletzte nur halb (s. S. 623), so ergibt sich die Berechnung nach folgendem Beispiel: es seien außer den 100 ccm Normalbromwasserstoffsäure noch verbraucht worden 1 ccm und 16 Tropfen Zehntelsäure; von diesen werden nur $14^1/_2$ Tropfen gezählt.

100 ccm Normalsäure	= 1	g	Ag
1 ccm Zehntelsäure	= 0,001	„	„
14,5 Tropfen = 14,5 . 0,00004	= 0,00058	„	„
entsprechend	1,00158	g	Silber.

Wurde zu viel Zehntelsäure hinzugefügt, die Analyse also durch Rücktitration mit der Zehntelsilberlösung beendigt, so ergibt sich die Berechnung aus folgendem Beispiel. Es wurden bei der direkten Titration verbraucht:

100 ccm Normalsäure	= 1	g	Ag
2 ccm Zehntelsäure	= 0,002	„	„
2 Tropfen = 2 . 0,00004	= 0,00008	„	„
zusammen	1,00208	g	Ag.

Beim Zurücktitrieren wurden (aus einer Bürette, die

ähnlich der Säurebürette eingerichtet ist) verbraucht 9 Tropfen Zehntelsilberlösung, von denen nur 7,5 g gezählt werden, und die demnach 7,5 . 0,00004 = 0,0003 g Ag enthalten. Demnach war der Silbergehalt 1,00208 — 0,0003 = 1,00178 g.

Wenn bei einer Titration der erste Tropfen Zehntelbromwasserstoffsäure keine Trübung erzeugt, so war weniger als 1 g Silber vorhanden; die Lösung enthält daher schon nach Zusatz der 100 ccm Normalsäure einen Überschuß von Säure, den man zurücktitrieren muß. Man fügt zunächst einen Tropfen Zehntelsilberlösung hinzu, um den einen Tropfen Zehntelsäurelösung wieder zu kompensieren, so daß also diese beiden Tropfen nicht in Rechnung kommen. Danach titriert man mit der Zehntelsilberlösung zurück, wie vorhin beschrieben.

Weicht die Temperatur der Titerflüssigkeiten beim Gebrauch erheblich ab von der Temperatur, bei der sie dargestellt wurden, wovon man sich durch ein in die Titerflüssigkeiten tauchendes Thermometer überzeugt, so muß man die abgelesenen Volume mit Hilfe von Korrektionstabellen auf die Normaltemperatur reduzieren. Sicherer ist aber folgendes Verfahren. Man wägt 1,001 bis 1,003 g Feinsilber ab und löst und titriert es wie die zu untersuchende Probe. Während der Titrationen ist die Temperatur leicht konstant zu halten und ihr Einfluß auf das Resultat wird daher ganz ausgeschaltet. Dieses Verfahren ist allgemein anwendbar und ist z. B. bei der Zinktitration nach Schaffner üblich. Gesetzt, man hat 1,0024 g Feinsilber eingewogen und zur Fällung, außer den 100 ccm Normalsäure, noch 1 ccm und 12 Tropfen, also im ganzen 37 Tropfen Zehntelsäure verbraucht, während bei der Titration der Probe, außer den 100 ccm, noch 2 ccm und 3 Tropfen, also 53 Tropfen verbraucht wurden. Die 53—37 = 16 Tropfen, die für die Probe mehr verbraucht wurden, entsprechen 16 . 0,00004 g Ag; die Probe enthielt somit 1,0024 + 0,00064 = 1,00304 g Silber.

Die Genauigkeit der Gay-Lussacschen Methode wird durch die Gegenwart vieler anderen Metalle in der

salpetersauren Lösung beeinträchtigt. Mulder hat hierüber eingehende Untersuchungen angestellt[1]). Weitere Angaben finden sich bei B. Guillaume-Gentil[2]). Mulders Beobachtungen sind kurz zusammengefaßt folgende. Kupfer, also das Metall, welches am häufigsten mit Silber legiert vorkommt, wirkt nicht nachteilig auf den Fällungsprozeß; denn das Kupfernitrat löst nur unbedeutende Spuren Chlorsilber auf. Jedoch lassen sich bei einem Kupfergehalt von 50% die letzten Spuren des Chlorsilberniederschlages wegen der blauen Farbe der Lösung nur schwierig erkennen. Der zur Erhebung des absoluten Silbergehaltes der Lösung auf 1 g erforderliche Zusatz von Feinsilber ändert daran nichts, so daß man also bei Legierungen von hohem Kupfergehalt nicht dieselbe Genauigkeit erwarten kann wie bei anderen. Mangan, Eisen, Zink, Cadmium, Arsen sind nicht hinderlich, Kobalt und Nickel ebenfalls nicht; es könnte höchstens der Einfluß der Farbe der Lösung, ähnlich wie beim Kupfer in betracht kommen. Die durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn entstandene Metazinnsäure wird, wenn sie in geringer Menge vorhanden ist, von dem flockigen Chlorsilber mitgerissen; größere Mengen aber bleiben suspendiert und verhindern die Erkennung der Endreaktion. Eine Legierung mit größerer Menge von Zinn löst man daher besser in Schwefelsäure, wobei das Zinn gelöst wird; die Titration geht in der schwefelsauren Lösung ebenso gut wie in der salpetersauren. Antimon enthaltende Legierungen oxydiert man mit Salpetersäure und fügt zur abgekühlten Lösung chlorfreie Weinsäure, wodurch die Antimonoxyde aufgelöst werden. Wismut wirkt nicht allein dadurch störend, daß beim Zusatz der Normallösung basische Salze ausfallen, sondern auch dadurch, daß infolge Bildung von Wismutoxychlorid Chlornatrium verbraucht, der Silbergehalt also zu hoch gefunden wird. Fügt man Weinsäure zur salpetersauren Auflösung der Legierung, so fallen keine Wismutverbindungen aus.

1) S. das S. 625 zitierte Werk.

2) Schweizer Wochenschr. f. Pharm. 30, 133 (1892).

Blei schadet nicht, wenn nur einige Milligramm in 1 g Legierung enthalten sind. Bei größeren Mengen löst man besser in Schwefelsäure und wägt nur 0,5 g Legierung ein; dazu gibt man 0,5 g reines Silber. Die größere Menge Chlorsilber hüllt alsdann das Bleisulfat ein, und die Flüssigkeit klärt sich schnell. Schwefelsilber kommt zuweilen im Silber vor, vielleicht durch Umschmelzen von Nielloschmucksachen, und bleibt dann beim Auflösen in Salpetersäure als dunkles Pulver zurück; dieses geht durch Erwärmen auf Zusatz von 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure in Lösung. Gold löst sich vollständig in Salpetersäure, wenn seine Menge nicht mehr als $^1/_6$ der Legierung beträgt. Ist der Gehalt höher, so bringt man ihn durch Zuschmelzen von Feinsilber auf diesen Wert. Man löst in kochender Salpetersäure und titriert wie gewöhnlich. Enthält eine Legierung aus Silber und Gold auch Zinn, so entsteht beim Auflösen in Salpetersäure der Cassiussche Goldpurpur, wodurch die Lösung dunkel gefärbt wird. Solche Legierungen geben helle Lösungen, wenn man sie in Schwefelsäure auflöst. Die Gegenwart von Platinmetallen wirkt nicht störend. Geringe Mengen von Platin lösen sich mit dem Silber in Salpetersäure auf, größere Mengen bleiben ungelöst, in beiden Fällen verläuft die Silbertitration regelmäßig. Palladium löst sich allein schon in Salpetersäure, in Gegenwart von Silber oder Kupfer noch leichter; größere Mengen färben die Lösung braunrot. Rhodium, Iridium, Osmium bleiben ungelöst.

Quecksilber kann infolge seiner Flüchtigkeit im Werksilber und in Legierungen, die mehrmals umgeschmolzen wurden, nicht enthalten sein, dagegen kann es spurenweise in den vom Amalgamationsprozeß herrührenden Silberbarren vorkommen. Aber auch geringe Mengen von Quecksilber wirken sehr störend auf die Silbertitration. Die erste Schwierigkeit besteht darin, daß die Lösung beim Schütteln nicht klar wird. Tritt diese Erscheinung ein, so kann man schon die Anwesenheit von Quecksilber vermuten, und eine Bestätigung liegt darin, daß der Chlorsilberniederschlag

unter der Einwirkung des Lichtes sich nur äußerst langsam färbt.

Die Quecksilber enthaltende Lösung verbraucht aber auch mehr Kochsalz zur Fällung des Silbers. Die Ursache hierfür liegt in der Löslichkeit des Chlorsilbers im Mercurinitrat. Die Lösung dieses Salzes nimmt viel mehr Chlorsilber auf als die Lösung des Natriumnitrats, und die letzten Teile Chlorsilber werden erst gefällt, wenn alles Mercurinitrat in Mercurichlorid umgewandelt ist; in der Lösung dieses Salzes ist das Chlorsilber nur sehr wenig löslich. Die Bildung von Mercurichlorid erfordert aber einen merklichen Mehrverbrauch an Kochsalz.

Fügt man zu der salpetersauren Lösung der Metalle Natriumacetat, so wird die mit Kochsalz versetzte Flüssigkeit nach dem Schütteln genügend klar, und die Resultate werden genau. Die Erklärung hierfür ist folgende: das Mercurinitrat wird durch das Natriumacetat in Mercuriacetat umgewandelt, und darin ist das Chlorsilber nur sehr wenig löslich, so daß eine unvermeidliche Fehlerquelle nur noch in der geringen Löslichkeit des Chlorsilbers in dem dabei entstandenen Natriumnitrat besteht (S. 627).

Silberbestimmung nach J. Volhard[1]). Diese Methode hat den Vorzug vor der Gay-Lussacschen, daß der Silbergehalt der zu untersuchenden Legierung nicht bekannt zu sein braucht. Sie beruht auf der Fällung des Silbers durch eine Lösung von Kalium- oder Ammoniumrhodanid von bekanntem Wirkungswert:

$$AgNO_3 + KCNS = AgCNS + KNO_3;$$

um die Vollständigkeit der Fällung zu erkennen, fügt man zur Silberlösung als Indicator eine Ferrilösung, die mit dem ersten Tropfen überschüssigen Rhodanids die rote Färbung des Ferrirhodanids erzeugt.

Die erforderlichen Lösungen sind:

1) Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 9, 217 (1874); Ann. d. Chemie 190, 1 (1878); Zeitschr. f. anal. Chemie 13, 171 (1874); 17, 482 (1878).



1. Ammoniumrhodanid als Maßflüssigkeit. 7,5 bis 8 g des käuflichen Salzes werden in Wasser zu 1 Liter gelöst. Das Ammoniumsalz ist dem Kaliumsalz vorzuziehen, weil es gewöhnlich frei von Chlorid ist oder, wenn nötig, durch einmaliges Umkrystallieren aus siedendem Wasser gereinigt werden kann. Ein geringer Chlorgehalt schadet nicht. Vom Kaliumsalz wägt man 10 g ab.

Als Ursubstanzen können die Rhodanide wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaft nicht dienen. Man wägt deshalb die angegebenen Mengen annähernd genau ab und ist dann sicher, eine etwas mehr als $^1/_{10}$-normale Lösung zu haben, die man auf chemisch reines Silber einstellt. Die Lösungen sind lange haltbar; so fand O. Lindemann [1]) den Titer einer Kaliumrhodanidlösung nach $1^1/_2$ Jahr noch unverändert. Es ist indes ratsam, den Titer von Zeit zu Zeit zu kontrollieren.

2. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Ferriammoniumalaun als Indicator.

Titerstellung der Rhodanidlösung. Man löst 0,3 bis 0,4 g chemisch reines Silber in 8 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), verjagt die salpetrige Säure durch Kochen, weil diese die Rhodanwasserstoffsäure und das Ferrirhodanid zersetzen. Da auch Salpetersäure die Rhodanwasserstoffsäure in der Wärme zersetzt, so muß die zu titrierende Lösung Zimmertemperatur haben. Man läßt daher erkalten, verdünnt mit 200 ccm Wasser und fügt 5 ccm der Ferrilösung hinzu. Sollte die Lösung hierdurch gelblich gefärbt erscheinen, so entfärbt man sie durch Zusatz von Salpetersäure (spez. Gew. 1,2). Die große Menge Salpetersäure ist in der kalten Lösung ohne Einfluß. Alsdann läßt man aus der Bürette die Rhodanlösung zufließen, während man den Kolben umschwenkt oder die Lösung mit dem Glasstabe stark durchrührt. Hierdurch ballt sich das weiße Silberrhodanid zusammen, und die durch jeden einfallenden Tropfen entstehende blutrote Färbung verschwindet schnell, bis schließ-

1) Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 35, 333 (1876).



lich ein Tropfen Rhodanidlösung der ganzen Flüssigkeit einen hellbraunen oder rosafarbigen Ton erteilt. Aus dem verbrauchten Volum Rhodanidlösung und dem Gewicht des aufgelösten Silbers berechnet man die Stärke der Lösung und kann alsdann die Lösung so verdünnen, daß 100 ccm genau 1 g Silber fällen.

Bestimmung des Silbers in Legierungen. Man kann verfahren wie bei der Titerstellung des Rhodanids. Wie schon erwähnt, braucht man den Silbergehalt der Legierung nicht zu kennen. Da aber allgemein die Resultate bei Titrationen genauer ausfallen, wenn Titerstellung und Titration unter annähernd gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt werden, so wird man, wenn es auf hohe Genauigkeit ankommt, auch bei dieser Methode eine Einwage nehmen, die annähernd die gleiche Silbermenge enthält wie die zur Titerstellung benutzte. Auflösung und Titration werden in derselben Weise vorgenommen wie bei der Titerstellung.

Die Volhard sche Methode ist von zahlreichen Autoren geprüft und als vollständig gleichwertig mit der Gay-Lussac schen befunden worden, u. a. von Lindemann (l. c.). · Nach Guillaume-Gentil (l. c.) wird sie in den französischen Münzen angewandt. In der Londoner Münze wurde sie auf Grund einer vermeintlichen Verbesserung, die T. K. Rose[1]) vorgeschlagen hatte, angenommen. Diese Verbesserung sollte darin bestehen, ähnlich wie bei der Gay-Lussac schen Methode, etwas mehr als 1 g Silber aufzulösen, zuerst 1 g Silber durch eine empirische Normallösung (vgl. S. 636) von Ammoniumrhodanid zu fällen, darauf zu filtrieren und im Filtrat den geringen Rest Silber mit einer Zehntelrhodanidlösung zu fällen. Daß bei dieser Arbeitsweise die Endreaktion viel empfindlicher ist, wurde bei einer Prüfung des Verfahrens durch C. Hoitsema[2]) in der Utrechter Münze bestätigt. Dieser Autor wies aber gleichzeitig nach, daß die Genauigkeit dadurch ver-

1) Journ. Chem. Soc. 77, 232 (1900).
2) Zeitschr. f. angew. Chemie 17, 647 (1904).

mindert wird, daß ein Teil des gelösten Silbers vom Silberrhodanidniederschlage (nicht vom Filter) adsorbiert wird, so daß zu niedrige Resultate erhalten werden. Dagegen fand Osann in Treadwells Laboratorium nach demselben Verfahren, aber ohne Filtration, stets etwa 0,4% Silber mehr als nach Gay-Lussacs Methode. Dies läßt auf eine Adsorption des Rhodanids durch den Niederschlag schließen, die Hoitsema ebenfalls beobachtet hat.

Die von Hoitsema angestellten Versuche sind lehrreich und von allgemeiner Bedeutung; sie zeigen, daß die Genauigkeit einer volumetrischen Methode durchaus nicht von der Empfindlichkeit der Endreaktion allein abhängt und daß unter den mannigfachen Fehlerquellen vor allem die früher weniger beachtete Erscheinung der Adsorption in betracht zu ziehen ist (vgl. auch S. 143). Es mögen deshalb hier die von Hoitsema angestellten Versuche erwähnt werden, die beweisen, daß keine Adsorption durch das Filter, sondern durch den Niederschlag stattfindet.

1 g Silber wurde gelöst und mit empirischer Normalrhodanidlösung, unter Zusatz von Ferrilösung so weit gefällt, daß nur noch eine geringe Menge Silber in Lösung blieb. Nachdem die mit 100 ccm Wasser versetzte Lösung durch Schütteln vollständig geklärt worden war, wurden 100 ccm der klaren Lösung abpipettiert und der Rest der Lösung filtriert. Vom Filtrat wurden ebenfalls 100 ccm abpipettiert und beide Lösungen mit der Zehntelrhodanidlösung bis auf rosa titriert. Beide Versuche erforderten die gleiche Anzahl Tropfen Rhodanidlösung, ein Beweis, daß das Filter keine Silberlösung adsorbiert hatte.

Vier Einwagen Silber von 1000, 1001, 1002 und 1003 mg wurden gelöst, die größte Menge Silber in jeder Lösung mit der gleichen Menge empirischer Normalrhodanidlösung gefällt, filtriert und die Filtrate mit Zehntelrhodanidlösung bis auf rosa titriert. Da 1 ccm dieser Lösung, oder 20 Tropfen, 1 mg Silber fällen, und die 4 Einwagen sich um je 1 mg unterscheiden, so würden sich die Tropfenzahlen um je 20 unterscheiden, wenn der Rest Silber noch in Lösung gewesen

wäre. Es wurden aber verbraucht 4, 7, 11 und 19 Tropfen Zehntellösung. Danach wurden die Filter samt den Niederschlägen in die schwachgefärbten Lösungen hineingebracht und die Filter nach dem Abspülen mit gleichen Mengen Wasser wieder herausgenommen. Die farblosen Lösungen wurden nun mit Zehntelrhodanidlösung weiter titriert und dabei noch 17, 37, 47 und 57 Tropfen verbraucht, so daß im ganzen 21, 44 und 58, 76 Tropfen verbraucht wurden. Diese Zahlen weichen nicht sehr ab von den um je 20 Tropfen differierenden 21, 41, 61 und 81, womit bewiesen ist, daß die Niederschläge eine gewisse Menge Silberlösung adsorbiert hatten.

Ein zweiter, direkter Beweis für die Aufnahme von Silberlösung durch den Silberrhodanidniederschlag wurde in folgender Weise geführt. 2 g Silber wurden gelöst und mit Rhodanammonium so viel davon gefällt, daß noch eine kleine Menge Silber in Lösung blieb. Der Niederschlag wurde im Dunkeln abfiltriert und gut ausgewaschen, so daß höchstens noch Spuren von Silberlösung anhaften konnten. Die eine Hälfte des Niederschlages wurde mit 100 ccm Wasser geschüttelt, die andere mit 100 ccm Wasser und 40 Tropfen Zehntelsilberlösung, wonach beide Lösungen filtriert und mit Zehntelrhodanidlösung, unter Zusatz von Ferrilösung, titriert wurden. Die erste Lösung verbrauchte 4 Tropfen Rhodanid, ein Zeichen, daß der Niederschlag trotz des Waschens noch ein wenig Silberlösung zurückgehalten hatte, die beim Schütteln mit den 100 ccm Wasser in dieses übergegangen war. Die zweite Lösung hätte 40 Tropfen Rhodanid verbrauchen müssen, sie erforderte aber nur 29 Tropfen; hiervon sind die beim vorhergehenden Versuch verbrauchten 4 Tropfen abzuziehen, so daß also 25 Tropfen Rhodanidlösung statt 40 verbraucht wurden; eine Menge Silberlösung entsprechend der Differenz von 15 Tropfen ist somit beim Schütteln des Niederschlages mit den 40 Tropfen Silberlösung adsorbiert worden.

Daß auch Rhodanidlösung von dem Niederschlage adsorbiert wird, wurde schon erwähnt[1]).

1) A. E. Knorr, Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 814 (1897), hatte vorgeschlagen, den größten Teil von 1 g Silber durch Koch-

Bei Ausführung der Volhardschen Methode stören Fremdmetalle sehr wenig. Von Kupfer soll nicht mehr als 70% in der Legierung vorhanden sein, weil sonst nach der Ausfällung des Silbers sich schwarzes Kupferrhodanid bildet, wodurch die Flüssigkeit undurchsichtig wird. Ist der Kupfergehalt höher, so wägt man nur so viel von der Legierung ein, daß etwa 0,7 g Kupfer in der Einwage enthalten sind. Bei einer Legierung von 80% Cu und 20% Ag beispielsweise, würde man die Proportion ansetzen:

$$\begin{matrix} \text{g Cu} & & \text{g Leg.} \\ 0{,}8 & : & 1 \end{matrix} = 0{,}7 : x, \text{ woraus } x = 0{,}875.$$

Man würde also 0,875 g Legierung abwägen. Damit aber 1 g Silber gefällt werden kann, muß man eine gewogene Menge Feinsilber hinzufügen, die sich aus folgender Proportion ergibt:

$$\begin{matrix} \text{g Leg.} & & \text{g Ag.} \\ 1 & : & 0{,}2 \end{matrix} = 0{,}875 : x, \text{ woraus } x = 0{,}175.$$

Um diese Menge Silber auf 1 g zu bringen, muß man 0,825 g Feinsilber hinzuwägen. Man nimmt aber eine geringe Menge mehr, um mit 100 ccm der empirischen Normalammoniumrhodanidlösung 1 g Silber ausfällen zu können. Der Rest wird mit einer Zehntelrhodanidlösung bestimmt (vgl. S. 636).

Blei, Cadmium, Thallium, Wismut, Zink, Eisen, Mangan, die farblose oder wenig gefärbte Lösungen bilden, stören nicht. Ist die Lösung durch Kobalt- oder Nickelsalze stark gefärbt, so fügt man am besten einige Tropfen Zehntelrhodanidlösung im Überschuß hinzu und titriert mit einer auf die Zehntelrhodanidlösung eingestellten Silbernitrat-

---

salzlösung zu fällen, und im Filtrate den Rest Silber nach Volhard mit Rhodanidlösung zu titrieren. Diese Kombination der Gay-Lussacschen und Volhardschen Methode erfordert also zweierlei Normallösungen; es sind keine Untersuchungen darüber bekannt geworden, ob nicht auch der AgCl-Niederschlag gelöstes Silber adsorbiert.

lösung zurück, wobei die Farbe des Kobalt- oder Nickelsalzes plötzlich so scharf hervortritt, daß man danach auch umgekehrt beim Zutropfen von Rhodanidlösung den Farbenübergang ins Gelblichbräunliche genau erkennen kann. Arsen, Antimon und Zinn sind ohne Einfluß auf die Erkennung der Endreaktion. Die einzigen Metalle, die das Verfahren unbrauchbar machen, sind Quecksilber und Palladium, weil beide mit Rhodanid einen Niederschlag geben [1]). Quecksilber kann leicht durch Glühen verjagt werden. Die im Silber zuweilen vorkommenden Mengen Palladium sind zu gering, um in betracht zu kommen.

Bestimmung des Chlors in Chloriden nach Fr. Mohr.

Die Umsetzung zwischen Silberlösung und Chloridlösung, die die Grundlage der Silberbestimmung nach Gay-Lussac bildet, kann auch zur Bestimmung des Chlors in Chloriden mit Hülfe einer Silberlösung von bekanntem Wirkungswert dienen. Ähnlich wie nun Volhard die Dauer einer Silberbestimmung durch Anwendung eines Indicators erheblich abgekürzt hat, so hatte Fr. Mohr schon früher einen Indicator für die Chlortitration vorgeschlagen und dadurch das zeitraubende Schütteln unnötig gemacht. Färbt man die Lösung eines Chlorids, z. B. eine Chlornatriumlösung, durch einige Tropfen Kaliummonochromat schwach gelb und tropft Silbernitrat hinzu, so fällt anfangs nur weißes Chlorsilber aus; nach und nach färbt sich der Niederschlag an der Einfallstelle braunrot, nimmt aber beim Schütteln sofort wieder die weiße Farbe an, bis schließlich ein Tropfen Silberlösung die ganze Flüssigkeit schwach braunrot färbt. Diese Farbenerscheinung erklärt sich ähnlich wie die bei der Volhardschen Methode (S. 635). Das Chromat gibt

1) Palladosalze geben nach Volhard, entgegen den sonstigen Angaben einen dem Ferrihydroxyd ähnlichen Niederschlag, der im Überschuß des Rhodanids löslich ist.

mit der Silberlösung in neutraler Flüssigkeit einen braunroten Niederschlag von Silberchromat:

$$K_2CrO_4 + 2\,AgNO_3 = 2\,KNO_3 + Ag_2CrO_4; \qquad (1)$$

so lange aber noch gelöstes Chlorid vorhanden ist, zersetzt dieses das Silberchromat unter Bildung von Chlorsilber und Rückbildung von löslichem Chromat:

$$Ag_2CrO_4 + 2\,NaCl = 2\,AgCl + Na_2CrO_4, \qquad (2)$$

weil das Silberchromat leichter löslich ist als das Chlorsilber. Nachdem schließlich alles Chlorid gefällt ist, erzeugt der nächste Tropfen Silbernitrat mit dem gelösten Chromat die braunrote Fällung von Silberchromat nach Gleichung (1), die von da ab bestehen bleibt. Das Eintreten der dauernden Rotfärbung bildet die Endreaktion (vgl. S. 635).

Bereitung der zehntelnormalen[1]) Silberlösung. Nach dem Schema:

$AgNO_3$ +	$NaCl$	$= AgCl + NaNO_3$
169,89	58,46	
107,88 Ag	35,46 Cl	

bedarf man einer Silberlösung, die 16,989 g Silbernitrat, oder 10,788 g Silber im Liter enthält. Man löst daher entweder das genannte Gewicht chemisch reinen Silbernitrats zu 1 Liter auf, oder man geht vom Silber aus, indem man 10,788 g chemisch reines Silber in möglichst wenig Salpetersäure auflöst, die Lösung verdampft und den Rückstand zur vollständigen Verjagung der freien Salpetersäure bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Man löst in Wasser und verdünnt auf 1 Liter. 1 ccm Silberlösung entspricht nach der Gleichung 0,005846 g Chlornatrium oder 0,003546 g Chlor.

Da es leichter ist, sich reines Chlornatrium als chemisch reines Silber zu verschaffen (vgl. S. 620 ff.), so stellt man zur

1) Die Bezeichnung „normal“ hat bei dieser Methode wieder die gewöhnliche, wissenschaftliche Bedeutung (vgl. S. 100 und S. 620).



Prüfung der Silberlösung noch eine $^1/_{10}$ n-Chlornatriumlösung her, die 5,846 g NaCl im Liter enthält (S. 620). Diese Lösung dient auch, wie unten angegeben, zur Korrektion einer überstürzten Analyse.

Prüfung der Silberlösung. Man versetzt 20 ccm der Chlornatriumlösung mit etwa 3 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von chlorfreiem Kaliummonochromat und läßt die Silberlösung aus der Bürette langsam unter starkem Umrühren zutropfen, bis der Niederschlag und die Lösung eine bleibende schwache Rotfärbung zeigen. Sind die beiden Lösungen genau $^1/_{10}$ normal, so wird man etwa 20,1 ccm Silberlösung verbrauchen, anstatt 20 ccm (s. hierüber weiter unten).

Ausführung der Analyse. Die Chloridlösung darf keine freie Säure enthalten, weil sich in einer sauren Lösung der in Säure leicht lösliche braune Niederschlag von Silberchromat nicht bilden kann. Freie Säure stumpft man mit Natriumcarbonat ab (in einigen Fällen auch mit Calciumcarbonat). Ist die Lösung alkalisch, so neutralisiert man sie vorsichtig mit Salpetersäure oder Essigsäure (Tüpfeln auf Lackmuspapier). Eine ganz schwach alkalische Reaktion schadet weniger als eine saure. Die neutrale oder, wie angegeben, neutralisierte Chloridlösung titriert man, nach Zusatz von etwa 3 Tropfen Kaliummonochromat, wie vorhin beschrieben. Mehr Chromatlösung hinzuzufügen empfiehlt sich nicht, weil alsdann der Farbenwechsel nicht deutlich hervortritt.

Bemerkungen. Insofern als die Genauigkeit der Chlortitration von der Empfindlichkeit der Endreaktion abhängt, kommt zunächst die Löslichkeit des Silberchromat-Niederschlages in betracht. Nach Mohr löst sich 1 g Ag_2CrO_4 in 6666 g Wasser von 17,5°, nach W. G. Young löst sich 1 g in 16666 g Wasser von 15,5°, und in 5555 g Wasser von 100°. Nach Landolt-Börnsteins Tabellen löst sich 1 g Ag_2CrO_4 in 40 000 g Wasser von 18°. Wenn auch die Angaben für gewöhnliche Temperatur schlecht übereinstimmen, so zeigen sie doch, daß die Löslichkeit nicht unerheblich ist.

Über die Löslichkeit in der bei der Titration vorhandenen Salzlösung, namentlich in dem dabei gebildeten Natriumnitrat, liegen keine Angaben vor. Es ist anzunehmen, daß der Überschuß von Kaliumchromat die Löslichkeit vermindert. Ähnlich wie für die Löslichkeit in Wasser gehen die Angaben über die Löslichkeit des Silberchromats in Essigsäure auseinander; nach einigen Autoren ist es darin löslich, nach anderen nicht merklich löslich, wieder nach anderen unlöslich. Säuert man daher alkalische Chloridlösungen mit Essigsäure an, so vermeidet man am besten einen großen Überschuß von Säure. Ist eine Chloridlösung von Natriumcarbonat schwach alkalisch, so fällt der Tropfen Silbernitrat, der die Endreaktion hervorruft, einen Niederschlag von rotem Silberchromat und von weißem Silbercarbonat. Diese Niederschläge wandeln sich nicht ineinander um, weil sie annähernd gleiche Löslichkeit haben. Die weiße Farbe des Carbonatniederschlages verdeckt indes die rote des Chromatniederschlages nicht, so daß eine geringe Alkalität unschädlich ist.

Um den durch die Löslichkeit des Silberchromats verursachten Fehler kennen zu lernen, hat Mohr Versuche angestellt und gefunden, daß die Endreaktion nicht durch einen Tropfen Silbernitrat eintritt, nachdem man zu einem Volum $^1/_{10}$ n-Chlornatriumlösung, die mit Kaliumchromat versetzt ist, das gleiche Volum $^1/_{10}$ n-Silberlösung hinzugefügt hat. Zur Erzeugung der Endreaktion war bei verschieden großen Volumen Flüssigkeit und bei verschiedenen Chlormengen immer 0,1 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ erforderlich. Man kann den Fehler auf dreierlei Art korrigieren. Gesetzt, man hat die Silberlösung auf die richtige Chlornatriumlösung, wie oben beschrieben, eingestellt, und auf 20 ccm $^1/_{10}$ n-NaCl 20,1 ccm der Silberlösung verbraucht; bei der Titration eines Chlorids titriert man alsdann, sobald die Endreaktion eingetreten ist, mit der Chlornatriumlösung zurück, bis die rötliche Farbe wieder in reines Gelb umgeschlagen ist, zieht das verbrauchte Volum Chlornatriumlösung von dem verbrauchten Volum Silberlösung ab und multipliziert die

Differenz mit 0,003546 (S. 642), um die gesuchte Chlormenge zu erhalten. Es kommt, wenn man auf diese Weise arbeitet, auch nicht darauf an, ob man einen Überschuß von Silberlösung hinzufügt, die Endreaktion also überschritten hat. Fresenius empfiehlt, bei der Titerstellung der Silberlösung und bei der Titration gleiche Volume $^1/_{10}$ n-NaCl und der zu untersuchenden Chloridlösung anzuwenden und die eine oder die andere dieser Lösungen, wenn nötig, so zu verdünnen, daß sie annähernd gleiche Mengen Chlor enthalten, wozu also unter Umständen ein Vorversuch mit der zu untersuchenden Chloridlösung erforderlich ist. Bei beiden Versuchen fügt man die Silberlösung bis zum Eintritt der Endreaktion hinzu, berechnet aber den Wirkungswert der Silberlösung aus dem verbrauchten Volum. Hätte man z. B. 20 ccm $^1/_{10}$ n-NaCl angewandt und dabei 20,1 ccm Silberlösung verbraucht, so wäre der Wirkungswert der Silberlösung: 1 ccm entspricht $0{,}003546 \cdot \frac{20}{20{,}1} = 0{,}003528$ g Cl. Lunge empfiehlt allgemein 0,2 ccm $^1/_{10}$ n-Silberlösung vom verbrauchten Volum abzuziehen, gleichgültig ob man 50 ccm oder weniger davon verbraucht; die Silberlösung wird aus 16,989 g Silbernitrat noch S. 642 dargestellt und 1 ccm entspricht den dort angegebenen Mengen Chlor oder Chlornatrium.

Wie man bei einer Bestimmung zu verfahren hat, das richtet sich nach dem gewünschten Grade der Genauigkeit. Betrachtet man die nach Lunge bereitete Silberlösung als genau $^1/_{10}$ n, so entspricht also 1 ccm 0,005846 g NaCl und 0,2 ccm 0,001169 g NaCl. Diese Menge NaCl würde man bei jeder Einwage zu viel finden, wenn man 0,2 ccm nicht abzöge, was in Prozent auf die Einwage p g einen Fehler von $\frac{0{,}1169}{p}$ % ausmacht. Die Einwage p wählt man gewöhnlich so, daß man nicht mehr als eine Bürettenfüllung Silberlösung (50 ccm) verbraucht. Von 100 prozentigem Kochsalz muß man daher $p = 50 \cdot 0{,}005846 = 0{,}2923$ g einwägen. Für

diese Menge Kochsalz würde der Fehler somit $\frac{0{,}1169}{0{,}2923} = 0{,}4\,\%$ betragen.

Wägt man von Kochsalz 0,2923 g ein, so ergibt sich der Prozentgehalt an NaCl durch Multiplikation der verbrauchten n ccm Silberlösung mit 2, wie folgende Proportion zeigt:

g Kochsalz g NaCl
0,2923 : 0,005846 n = 100 : x, woraus x = 2 n% NaCl.

Die Mohr sche Methode läßt sich direkt nur bei solchen Chloriden anwenden, deren Lösungen ungefärbt sind und das Chlor als Ion enthalten, z. B. Zink- und Cadmiumchlorid. Die gefärbten Lösungen von Nickel- und Kobaltchlorid kann man mit Natriumcarbonatlösung zersetzen und im Filtrat, nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure, das Chlor titrieren. Verbindungen, wie grünes Chromchlorid, und Platinchlorid, sind nicht allein wegen der Farbe ihrer Lösungen, sondern auch deshalb ausgeschlossen, weil in ihren Lösungen das Chlor als komplexes Ion enthalten ist und deshalb durch Silberion nicht vollständig gefällt wird. Baryum- und Bleichlorid, die mit Kaliumchromat unlösliche Chromate bilden, zersetzt man mit neutralem Natriumsulfat und kann dann die Titration, ohne vorher zu filtrieren, vornehmen. Die Gegenwart von Arseniaten, Arseniten, Phosphaten und Fluoriden stört nach H. Pellet [1]) die Titration nicht, weil das Silberchromat sich früher bildet, als das Silberphosphat, -fluorid usw. In phosphorhaltigen Aschen kann daher die Chlorbestimmung ohne weiteres vorgenommen werden.

Bestimmung des Chlors in Chloriden nach J. Volhard.

Die Volhard sche Methode hat vor der Mohrschen den Vorzug, daß die Titration in saurer Lösung möglich ist; man braucht daher die Silberlösung, wenn sie

1) Bull. de la Soc. chim., Paris [N. S.] 28, 68 (1877).

durch Auflösen von metallischem Silber erhalten wurde, nicht von der überschüssigen Salpetersäure, sondern durch Kochen nur von der salpetrigen Säure zu befreien. Das Prinzip ist dasselbe wie bei der Silberbestimmung (S. 635); man fällt die Chloridlösung mit der $^1/_{10}$ n-Silberlösung im Überschuß und titriert den Silberüberschuß mit der $^1/_{10}$ n-Rhodanidlösung zurück. Als weiteren Vorteil der Methode hatte man von Anfang an den betrachtet, daß es nicht nötig ist, den Chlorsilberniederschlag abzufiltrieren, sondern daß man die Rhodanidlösung ohne weiteres zu der den zusammengeballten Niederschlag enthaltenden Lösung bis zum Eintritt der roten Ferrirhodanidreaktion hinzufügen kann. Hierbei wurde als selbstverständlich vorausgesetzt, daß, sobald der Silberüberschuß durch Rhodanidlösung gefällt ist, der nächste Tropfen Rhodanid mit der Ferrilösung eine bleibende Rotfärbung als Endreaktion erzeugt, daß also das hierdurch gebildete Ferrirhodanid nicht auf das gefällte Chlorsilber einwirkt; denn wenn eine solche Einwirkung stattfindet, nach der Gleichung:

$$3\,AgCl + Fe(CNS)_3 = 3\,AgCNS + FeCl_3,$$

so verschwindet die rote Färbung und muß durch weiteren Zusatz von Rhodanid wieder hervorgerufen werden. Es würde also zu viel Rhodanid verbraucht und demgemäß zu wenig Chlorid gefunden werden.

Nun haben G. Brügelmann[1]) und E. Drechsel[2]) gefunden, daß die Rotfärbung wirklich verschwindet, wenn man das Chlorsilber durch Schütteln auf das Ferrirhodanid einwirken läßt, daß also die oben genannte Reaktion tatsächlich eintritt. Drechsel hatte deshalb empfohlen, die das Chlorsilber enthaltende Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum zu bringen, durch ein trocknes Filter zu gießen und einen aliquoten Teil des Filtrates, nach Zusatz von Ferrilösung, mit dem Rhodanid zu titrieren.

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie **16**, 7 (1877).
2) Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **15**, 191 (1877).



Demgegenüber zeigte Volhard durch neue Versuche, daß bei genügender Übung auch in der trüben Flüssigkeit genaue Resultate erhalten werden, während viele andere Autoren die Endreaktion für unsicher erklärten[1]).

Daß eine Einwirkung des Chlorsilbers auf gelöstes Rhodanid möglich ist, unterliegt keinem Zweifel; denn die Löslichkeit des Chlorsilbers ist viel größer als die des Rhodansilbers. Das Chlorsilber bildet daher mit dem Rhodanid das schwerer lösliche Rhodansilber, ähnlich wie es mit gelöstem Jodid, das ebenfalls schwerer lösliche Jodsilber bildet. Es kommt nur darauf an, die Bedingungen zu kennen, die bei der Titration eine solche Umsetzung zu begünstigen oder zu verhindern imstande sind. Diese sind u. a. von V. Rothmund und A. Burgstaller[2]) ermittelt worden. Offenbar spielt die Beschaffenheit des Chlorsilberniederschlages dabei eine Rolle. Ein Niederschlag, der durch Schütteln und Erwärmen eine dichtere Beschaffenheit angenommen hat, wird langsamer auf das Ferrirhodanid einwirken, als wenn er in lockerer Form vorhanden ist. Nach diesem Verfahren erhielten die genannten Autoren gute Resultate. Bei größeren Chlormengen nimmt der Niederschlag von selbst eine dichtere Gestalt an, und daraus erklärt sich, daß Volhard und andere unter diesen Umständen genaue Resultate erhielten, während Kubel und Tiemann z. B. bei geringen Chlormengen (bei der Wasseranalyse) Fehler von 5% und mehr fanden. Daß, wie mehrere Autoren fanden, ein größerer Silberzusatz günstig wirkt, erklärt sich wohl daraus, daß in diesem Falle die größere Menge Silberrhodanid das Chlorsilber einhüllt und so die Einwirkung auf das Ferrirhodanid verhindert. Das einfachste Mittel besteht aber darin, das Ferrirhodanid nach seiner Entstehung zum größten Teil sofort aus der Lösung zu entfernen, und dies geschieht durch Ausschütteln mit Äther, worin das Ferrirhodanid löslich, das Chlorsilber unlöslich ist; der Niederschlag ballt sich dabei

1) S. die Literatur in der Abhandlung von Rothmund und Burgstaller.

2) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 63, 330 (1909).



schnell zusammen. Dieses Mittel hat E. Alefeld[1]) mit Erfolg angewandt, und Rothmund und Burgstaller haben seine Wirksamkeit bestätigt.

Demnach verfährt man in folgender Weise. Man fügt zu der salpetersauren Chloridlösung eine gemessene Menge $^1/_{10}$ n-Silberlösung im Überschuß und danach so viel Äther hinzu, daß nach dem Schütteln sich eine deutliche Schicht Äther bildet, schüttelt, ohne zu Erwärmen, bis zur völligen Klärung und titriert direkt mit Rhodanidlösung unter Zusatz des Ferrialauns. Auf diese Weise ausgeführt, gibt die Volhardsche Methode unter allen Umständen auch bei sehr kleinen Chlormengen, z. B. bei der Wasseranalyse, zuverlässige Resultate.

Über die Natur der die Endreaktion bildenden roten Färbung sind verschiedene Ansichten geäußert worden. Während man die Farbe anfangs einem Ferrirhodanid von der Formel $Fe(CNS)_3$ zuschrieb, das sich nach der Gleichung:

$$FeCl_3 + 3\ KCNS = Fe(CNS)_3 + 3\ KCl$$

bildet, nahmen G. Krüß und H. Moraht[2]) aufgrund von spektrocolorimetrischen Untersuchungen an, die rote Färbung rühre von einem Doppelsalz $Fe(CNS)_3$, 9 KCNS her und die Gleichung müsse daher geschrieben werden:

$$FeCl_3 + 12\,KCNS = Fe(CNS)_3, 9\,KCNS + 3\,KCl.$$

Dieses Doppelsalz glaubten die genannten Autoren auch dargestellt zu haben, es hat indes nach den Analysen von A. Rosenheim und R. Cohn[3]) die Zusammensetzung $Fe(CNS)_3$, 3 KCNS und ist als ein komplexes Salz von der Formel $K_3\,[Fe(CNS)_6]$ zu betrachten (analog dem Kaliumferricyanid $K_3\,[Fe(CN)_6]$). Der hohe Rhodangehalt würde erklären, warum man nach Krüß-Moraht, Volhard, De Koninck u. a. beim Nachweis von geringen Mengen Eisen das Rhodankalium im Überschuß zusetzen soll.

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 48, 79 (1909).
2) Ber. d. deutschen chem. Ges. 22, II, 2054, 2061 (1889).
3) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 27, 295 ff. (1901).



G. Magnanini[1]) kam zu anderen Resultaten; er erklärt, wenn auch das Doppel- oder komplexe Salz mit hohem Rhodangehalt dargestellt werden kann, so braucht es nicht unbedingt in der Lösung zu existieren. Die von Krüß-Moraht beobachtete Tatsache, daß das Salz sich durch wasserhaltigen Äther leicht zersetzt, daß beim Schütteln der roten Lösung mit Äther das Salz $Fe(CNS)_3$ in die Ätherschicht übergeht, während das Rhodankalium in der wässerigen (sauren) Lösung zurückbleibt, spricht vielmehr dafür, daß das Salz auch in der wässerigen Lösung schon zersetzt ist; und die andere Beobachtung, daß die Intensität der Färbung durch größere Mengen von KCNS verstärkt wird, läßt sich durch folgende Annahme erklären. Die Färbung der wässerigen Lösung rührt vom undissozierten $Fe(CNS)_3$ her; denn Ferriionen sind schwach gefärbt, Rhodanionen farblos; damit steht im Einklang, daß die Färbung in den Äther übergeht; denn Ionen gehen nicht in andere Flüssigkeiten über. Rührt aber die Färbung vom undissoziierten $Fe(CNS)_3$ her, so muß sie verstärkt werden, wenn man durch Zusatz von überschüssigem KCNS die Konzentration der $(CNS)'$-ionen vermehrt und dadurch die elektrolytische Dissoziation des $Fe(CNS)_3$ zurückdrängt, die Konzentration des undissoziirten $Fe(CNS)_3$ also vermehrt.

Zur Hervorbringung der Endreaktion bei der Volhardschen Methode wird nun kein Überschuß von Rhodankalium hinzugefügt; aber hier sind es die dem Tropfen Rhodankalium gegenüber im Überschuß vorhandenen Ferriionen, welche die Dissoziation des $Fe(CNS)_3$ zurückdrängen, so daß auch in diesem Falle die Endreaktion scharf wird.

Die Bestimmung der Bromide läßt sich in derselben Weise wie die der Chloride nach Mohr (S. 641) oder Volhard (S. 646) ausführen. Die bei der Chlortitration aus der Löslichkeit des Silberhalids sich ergebenden Schwierigkeiten kommen bei der Brombestimmung nicht in betracht, weil das Bromsilber schwerer löslich ist als Chlorsilber

1) Zeitschr. f. phys. Ch. 8, 4 (1891).

und Rhodansilber. 1 ccm $^{1}/_{10}$ n-Silberlösung entspricht 0,007992 g Br.

Die **Bestimmung der Jodide** kann ebenfalls nach Mohr ausgeführt werden; einige Autoren finden indes die Resultate nicht ganz genau. Bei der Titration der Jodide nach Volhard (S. 646) ist zu beachten, daß der Jodsilberniederschlag vom gelösten Jodid und später, wenn Silbernitrat im Überschuß zugegen ist, auch von diesem eine geringe Menge mit niederreißt. Um den hierdurch verursachten Fehler zu vermeiden, verfährt man in folgender Weise.

Man löst das Jodid in der 2- bis 300 fachen Menge Wasser in einer Flasche mit Glasstöpsel auf und läßt die $^{1}/_{10}$ n-Silberlösung unter beständigem Schütteln zufließen, bis die anfangs milchige Flüssigkeit plötzlich klar geworden ist, was eintritt, sobald ein geringer Überschuß von Silberlösung vorhanden ist, Alsdann gibt man noch 0,1 bis 0,2 ccm Silberlösung hinzu und schüttelt die verschlossene Flasche mehrere Minuten lang. Hierdurch wird das vom Niederschlage eingeschlossene lösliche Jodid vollständig in Jodsilber umgewandelt. Nunmehr setzt man 5 ccm der Ferrilösung und etwas Salpetersäure hinzu; der Indicator darf nicht zugesetzt werden, so lange noch lösliches Jodid vorhanden ist, weil das Ferrisalz das Jodid, und besonders in saurer Lösung den Jodwasserstoff, unter Ausscheidung von Jod oxydiert. Alsdann läßt man die Rhodanidlösung zutropfen, bis die Flüssigkeit sehr deutlich rot gefärbt ist. Beim Schütteln verschwindet die Färbung wieder, indem das vom Jodsilber eingeschlossene Silbernitrat sich mit dem entstandenen Ferrirhodanid umsetzt. Man fährt fort, abwechselnd kleine Mengen Rhodanidlösung zuzutropfen und tüchtig zu schütteln, bis die Flüssigkeit eine bei anhaltendem Schütteln nicht mehr verschwindende, möglichst schwach rötliche Färbung angenommen hat. Was vorhin von der Schwerlöslichkeit des Bromsilbers gegenüber der des Chlor- und Rhodansilbers gesagt wurde, gilt vom Jodsilber in erhöhtem Maße. 1 ccm $^{1}/_{10}$ n-Silberlösung entspricht 0,012692 g Jod.

Nach Volhards Methode kann auch in einer Mischung

von Chlorid, Bromid und Jodid das Gesamthalogen bestimmt werden.

Bestimmung der Cyanide nach J. Liebig[1]. Diese älteste Methode zur Bestimmung von Cyanid beruht auf folgendem Verhalten des Cyansilbers. Fügt man Silbernitrat tropfenweise zur Lösung eines Alkalicyanids, z. B. Cyankalium, so bildet sich ein weißer Niederschlag von Cyansilber, der sich im Überschuß des Cyankaliums wieder löst unter Bildung von komplexem Kaliumsilbercyanid $K[Ag(CN)_2]$:

$$KCN + AgNO_3 = \mathbf{AgCN} + KNO_3, \qquad (1)$$

$$KCN + \mathbf{AgCN} = K[Ag(CN)_2]. \qquad (2)$$

Die Flüssigkeit klärt sich daher nach dem Umrühren immer wieder, so lange noch Cyankalium im Überschuß vorhanden ist. Ist schließlich alles Cyankalium in das komplexe Salz übergeführt nach der aus (1) und (2) zusammengezogenen Gleichung:

$$\underset{2\,.\,26{,}01\,CN}{2\,KCN} + \underset{169{,}89}{AgNO_3} = K[Ag(CN)_2] + KNO_3, \qquad (3)$$

so bringt der nächste Tropfen Silbernitrat eine Fällung von Cyansilber hervor, nach der Gleichung:

$$K[Ag(CN)_2] + AgNO_3 = 2\ \mathbf{AgCN} + KNO_3.$$

Die Endreaktion besteht also im Auftreten einer Trübung, und der Berechnung liegt die Gleichung (3) zugrunde, wonach 169,89 g Silbernitrat 2 . 26,01 g Cyan entsprechen. Es entspricht daher 1 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$(16,989 g $AgNO_3$ im Liter) 0,005202 g CN. Das Eigentümliche bei der Reaktion ist also, daß 1 Molekül Silbernitrat oder **1** Atom Silber, nach Gleichung (3), **2** Molekülen Cyan entspricht, während bei der Bestimmung von Chlor, Brom, Jod das Verhältnis 1 Ag = 1 Cl (Br, J) ist.

Diese Eigentümlichkeit beruht aber, wie gezeigt, auf dem Umstand, daß das CN in der Form von Alkalicyanid

---

1) Ann. d. Chemie 77, 102 (1851).

vorhanden ist. In der Lösung der freien Cyanwasserstoffsäure erzeugt Silbernitrat einen Niederschlag von Cyansilber, der im Überschuß der Blausäure unlöslich ist. In diesem Falle besteht das Verhältnis 1 Ag = 1 CN:

$$HCN + AgNO_3 = AgCN + HNO_3,$$

und bei einer Titration aufgrund dieser Reaktion würde die Endreaktion im Ausbleiben einer Fällung bestehen, ähnlich wie bei der Chloridtitration ohne Indicator, und wie bei der Silbertitration nach Gay-Lussac. Die Liebigsche Methode bietet den Vorteil, das Ende der Titration an dem Auftreten eines Niederschlages erkennen zu können. Soll daher freie Blausäure bestimmt werden, so muß man die Lösung vorher mit Kali- oder Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzen. Ein Überschuß von Alkali schadet nicht; denn der braune Niederschlag von Silberoxyd, der sich beim Zutropfen der Silberlösung bildet, löst sich, so lange noch überschüssiges Cyankalium vorhanden ist, darin auf, und wenn alles Cyankalium in das komplexe Salz umgewandelt ist, so erzeugt der nächste Tropfen Silbernitrat die weiße Trübung von Cyansilber als Endreaktion, eine braune Fällung von Silberoxyd würde erst entstehen, wenn alles Cyansilber ausgefällt ist. Ein anderer Vorteil der Cyantitration in alkalischer Lösung besteht darin, daß ein Gehalt an Chlorid (Bromid, Jodid) die Bestimmung des Cyans nicht stört, während in der sauren Lösung alle Halogene durch die Silberlösung gefällt werden. Über das Verhalten der Haloidsalze bei der Endreaktion haben lange Zeit irrtümliche Ansichten geherrscht. Schon Liebig sagt in der ersten Beschreibung seiner Methode, daß beim Zusatz einiger Tropfen Kochsalzlösung zu der alkalischen Cyanidlösung der die Endreaktion bildende Niederschlag Chlorsilber ist. Er führt auch die Resultate von Versuchen mit und ohne Kochsalzzusatz an, empfiehlt den Zusatz aber nicht ausdrücklich; denn die Resultate sind nach beiden Verfahren gleich gut übereinstimmend mit denen der Gewichtsanalyse. G. Denigès[1])

1) Ann. de Chim. et de Phys. (7) 6, 381 (1895).



hat nun theoretisch und experimentell den Nachweis geliefert, daß, so lange noch Cyankalium vorhanden ist, sich bei Anwesenheit von Chlorid, Bromid oder Jodid, nur das komplexe Salz $K[Ag(CN)_2]$ in der Lösung bildet, und daß, wenn alles Cyankalium in dieses Salz umgewandelt ist, sich auch bei Anwesenheit von Chlorid nur Cyansilber als Endreaktion ausscheidet; ist Bromid zugegen, so besteht der die Endreaktion bildende Niederschlag aus einem Gemisch von Cyansilber und Bromsilber; ist aber Jodid in Lösung, so fällt nur Jodsilber aus. Die theoretische Begründung für diese Verhältnisse liegt nach Denigès in den verschiedenen Bildungswärmen der 4 Silberverbindungen: die Bildungswärme des Chlorsilbers ist kleiner als die des Cyansilbers; die Werte für Bromsilber und Cyansilber liegen näher zusammen, und Jodsilber hat eine größere Bildungswärme als Cyansilber. Die letztgenannte Eigenschaft benutzt der Autor zu einer Modifikation der Liebig schen Methode, die sehr scharfe Resultate gibt, und die weiter unten beschrieben wird.

Ausführung der Titration der wässerigen Blausäure nach Liebig. Man versetzt ein abgemessenes Volum, das ungefähr 0,1 g HCN enthält, mit Kali- oder Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion, läßt die $^1/_{10}$ n-Silberlösung aus der Bürette unter Umschütteln einfließen und erkennt am Auftreten einer bleibenden opalisierenden Trübung das Ende der Reaktion, 1 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ = 0,0054 g HCN. Füllt man die Pipette durch Aufsaugen, so verbindet man das Rohr mit einem mit Natronkalk gefüllten Röhrchen; um bei stärkeren Säuren Verluste durch Verdunstung zu vermeiden, füllt man die Pipette von unten (vgl. S. 520). Der Prozentgehalt der offizinellen Wasser (Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser) ist selten höher als 0,15%, gewöhnlich beträgt er 0,1%. Zur Titration dieser Präparate gibt das Arzneibuch feste Vorschriften.

Infolge der krümeligen Beschaffenheit, die das Cyansilber beim Zusatz der Silberlösung zu der alkalischen Cyanlösung annimmt, löst es sich, besonders gegen Ende der

Operation, nur langsam in dem noch geringen Überschuß von Cyankalium auf. J. Volhard [1]) wollte diesem Übelstande durch Anwendung einer verdünnteren Silberlösung abhelfen, was aber wieder andere Unbequemlichkeiten im Gefolge hat.

G. Denigès benutzt die S. 654 erwähnte Eigenschaft des Jodsilbers, in alkalischer Lösung neben Cyanid erst gefällt zu werden, wenn alles Cyanid in das komplexe Salz übergeführt ist, um eine sehr scharfe Endreaktion zu erzielen. Zu diesem Zweck wird die Titration aber nicht in der Lösung eines fixen Alkalis vorgenommen, sondern in schwach ammoniakalischer Lösung, worin das Jodsilber praktisch unlöslich ist, indem man folgendermaßen verfährt.

Titration der wässerigen Blausäure nach Denigès. Die etwa 0,1 g HCN enthaltende Blausäurelösung wird zu einer Mischung von 100 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak hinzugefügt, mit 10 Tropfen einer 20prozentigen Jodkaliumlösung versetzt und darauf mit der $^1/_{10}$ n-Silberlösung bis zur bleibenden Trübung titriert. Die Endreaktion ist sehr scharf; die Titration kann auch in einer bis zu 75% Alkohol enthaltenden Lösung ausgeführt werden.

Die Methode von Denigès ist von W. J. Sharwood [2]) hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf die Untersuchung der Cyanidlaugen von der Goldextraktion eingehend geprüft worden. Dabei handelt es sich um den Einfluß, den die zahlreichen Verunreinigungen dieser Laugen auf die Cyantitration ausüben. Einige der hauptsächlichsten Resultate sollen hier mitgeteilt werden, während bezüglich anderer auf das Original verwiesen werden muß. Als Gesamtergebnis fand der Autor, daß, während bei reinen Cyanidlösungen die Methoden von Liebig und von Denigès gleich gute Resultate liefern, die unreinen Lösungen sich genauer nach Denigès untersuchen lassen, daß in allen Fällen aber die Endreaktion bei dieser Methode schärfer ist und eine Bestimmung schneller ausgeführt werden kann, als nach Liebig.

1) Ann. d. Chemie 190, 49 (1878).

2) Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 400 (1897).

Sharwood empfiehlt, die Cyanidlösung mit 5 ccm käuflichen Ammoniaks und 2 ccm einer 5 prozentigen Lösung von Jodkalium zu versetzen. Man titriert mit der Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur, bis eine schwache bleibende Trübung auftritt. Zu den Versuchen wurden jedesmal 20 ccm einer 1,3 prozentigen KCN-lösung genommen, also jedesmal 0,26 g KCN. Die bezeichnete Ammoniakmenge ist passend, gleichgültig, ob die 0,26 g KCN in 20 oder in 100 ccm Lösung enthalten sind. Nimmt man aber für einen orientierenden Versuch nur 10 ccm Lösung, so fügt man nur 1 ccm Ammoniak und 1 ccm Jodkaliumlösung hinzu. Enthält die Lösung schon genügend Ammoniak, so fügt man kein weiteres hinzu; wenn die Lösung stark ammoniakalisch ist, so vermehrt man die Jodkaliummenge auf etwa 1 g. Ein größerer Jodkaliumzusatz verhindert auch den störenden Einfluß von vorhandenem Thiosulfat.

Bei Anwesenheit von Sulfiden kann man in zweierlei Weise verfahren. Ist nur wenig Sulfid vorhanden, so fügt man, anstatt Jodkalium, 5 oder 10 ccm einer Lösung von 0,5 g Jod und 2 oder 3 g Jodkalium in 100 ccm zur Cyanidlösung, läßt 5 Minuten stehen, fügt dann Ammoniak hinzu und titriert. Jod scheidet aus dem Sulfid Schwefel aus, z. B.:

$$2\ J + K_2S = 2\ KJ + S,$$

und der Schwefel löst sich nach etwa 5 Minuten in Cyankalium unter Bildung von Rhodankalium:

$$S + KCN = KCNS.$$

Hierbei geht also eine gewisse Menge Cyankalium für die Titration verloren und zwar 1 Molekül KCN auf 2 Atome Jod. Fügt man aber dieselbe Menge Jod zu einer reinen Cyankaliumlösung, so wird ebenfalls eine gewisse Menge Cyankalium zersetzt nach der Gleichung:

$$2\ J + KCN = KJ + JCN,$$

also ebenfalls ein Molekül KCN auf 2 Atome Jod. Dem-

gemäß ist es möglich, eine Korrektion durch den Versuch zu bestimmen. Man titriert eine Lösung von reinem Cyankalium, wobei man C ccm Silberlösung verbraucht und darauf das gleiche Volum derselben Cyankaliumlösung nach Zusatz von 5 oder 10 ccm der obigen Jodlösung. Werden hierbei C′ccm Silberlösung verbraucht, so ist (C — C′) ccm die Korrektion, die zum Silbervolum hinzuzufügen ist, welches bei der Titration der sulfidhaltigen Cyanidlösung verbraucht wird. Diese Korrektion ist indessen nur richtig, wenn die Cyanidlösung keine anderen jodverbrauchenden Substanzen enthält. Ist dieses der Fall, oder ist die Sulfidmenge erheblich, so muß man in anderer Weise verfahren.

Man nimmt anstatt des gewöhnlichen Volums das doppelte, versetzt mit Natronlauge, darauf mit einer alkalischen Bleilösung (Bleinitratlösung und Natronlauge) in geringem Überschuß, schüttelt und bringt auf ein bestimmtes Volum V. Man filtriert, wobei man die ersten paar ccm Filtrat verwirft, und benutzt die Hälfte von V zur Titration.

In Gegenwart von Zink fügt man einen großen Überschuß an Natronlauge zur Cyanidlösung und verfährt wie gewöhnlich, setzt aber nach eingetretener Trübung nochmals etwas Natronlauge hinzu; löst sich die Trübung darin auf, so bestand sie aus Zinkcyanid, und man fährt mit dem Silberzusatz fort, bis eine in Natronlauge unlösliche Trübung als Endreaktion auftritt. Das aus dem Silberverbrauch berechnete Cyan stellt die Summe des im freien Cyankalium und des im komplexen Zinkcyanid, $K_2[Zn(CN)_4]$, enthaltenen Cyans dar. Zur Bestimmung des nur als KCN vorhandenen Cyans verdampft man ein gleiches Volum Cyanidlösung auf Zusatz überschüssiger Salzsäure, bestimmt in der von Blausäure befreiten Lösung das Zink und zieht auf 1 Atom Zink 4 Moleküle Cyan vom Gesamtcyangehalt ab; der Rest wird auf KCN berechnet.

Zur Bestimmung des Gesamtcyans in einer Cyankaliumlösung, die Kaliumzinkcyanid enthält, kann man auch die Methode von Fordos und Gélis[1]) an-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. (3) 23, 48 (1853).

wenden, die zwar keine Fällungsanalyse sondern eine jodometrische Methode ist, der besseren Übersicht halber aber hier aufgeführt wird. Fügt man zu einer Cyankaliumlösung Jodlösung, so tritt Umsetzung ein nach der Gleichung:

$$KCN + 2\ J = KJ + JCN,$$

und die Lösung färbt sich erst gelb, wenn diese Reaktion vollständig ist. Als Endreaktion dient die Gelbfärbung, weil bei Zusatz von Stärke das gebildete Jodcyan schon Blaufärbung geben würde.

Zur Titration von Cyankalium verdünnt man die Lösung von 5 g Salz auf 500 ccm; zu 50 ccm der Lösung fügt man 100 bis 150 ccm Wasser, das mit Kohlendioxyd gesättigt ist (z. B. Selterswasser) und titriert mit $^1/_{20}$ n-Jodlösung (S. 454) bis zur bleibenden Gelbfärbung. Der Zusatz des kohlensäurehaltigen Wassers bezweckt, das freie Alkali, auf welches Jod einwirkt, in Hydrocarbonat umzuwandeln (vgl. übrigens S. 512).

Eine Cyanidlösung, die Kaliumzinkcyanid enthält, wird in derselben Weise behandelt; das gefundene Cyan entspricht der Summe des im Cyankalium und im komplexen Salz enthaltenen Cyans. F. Spitzer[1]) hat sich der Methode mit Erfolg zur Analyse von cyankalischen Zinkbädern bedient.

Nach dieser Methode läßt sich auch Mercuricyanid titrieren (vgl. S. 660). Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$Hg(CN)_2 + 4\ J = HgJ_2 + 2\ JCN.$$

Man löst etwa 0,1 g Salz in 400 ccm Wasser auf und titriert mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung. Wenn sich dabei rotes oder gelbes Quecksilberjodid ausscheidet, was vorkommt, wenn mehr Quecksilber vorhanden ist, als der Formel $Hg(CN)_2$ entspricht, so setzt man etwas Jodkalium hinzu.

Nach E. Rupp und A. Schiedt[2]) fallen die Resultate etwas zu niedrig aus. Eine von ihnen vorgeschlagene Kom-

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 398 (1905).
2) Archiv d. Pharm. 241, 328 (1903).



pensationsmethode leidet an dem prinzipiellen Fehler, daß die Jodlösung mit Natriumhydrocarbonat vermischt wird (vgl. S. 512).

Bestimmung der löslichen und unlöslichen Cyanide. Von Cyankalium löst man eine größere Menge in Wasser zu einem bestimmten Volum auf und titriert einen aliquoten, etwa 0,1 g KCN enthaltenden Teil mit Silberlösung nach Liebig (S. 652); ob man zu der an und für sich schon alkalischen Lösung etwas Alkalilauge hinzufügt oder nicht, ist gleichgültig,

Nach Denigès fügt man zu 100 ccm der Cyankaliumlösung (mit 0,1 g KCN) 10 ccm Ammoniak, die vorhin angegebene Menge Jodkalium und titriert wie beschrieben.

Die Lösung der Cyanide der alkalischen Erden zersetzt man mit Sodalösung, unter Zusatz von etwas Natronlauge, verdünnt auf ein bestimmtes Volum und titriert in einem aliquoten abfiltrierten Volum das Cyannatrium nach Liebig, oder besser nach Denigès auf Zusatz von Ammoniak und Jodkalium.

Aus den Lösungen der komplexen Cyanide, wie Kaliumzinkcyanid, fällt man das Schwermetall mit Natriumsulfid, filtriert das Metallsulfid ab und zersetzt das überschüssige Natriumsulfid im Filtrate durch Schütteln mit Bleicarbonat; die Lösung wird titriert.

Aus unlöslichen, durch Salzsäure zersetzbaren Cyaniden destilliert man die Cyanwasserstoffsäure in vorgelegte verdünnte Kalilauge über. Da die Cyanwasserstoffsäure jedoch bei Gegenwart freier Säuren leicht teilweise in Ameisensäure übergeht, so gibt man die Salzsäure während der Destillation nur tropfenweise aus einem Hahntrichter zu dem mit etwas Wasser gemischten Cyanid; man beginnt mit dem Zutropfen erst, wenn das Wasser siedet. Auf diese Weise kommt die freie Blausäure nicht mit überschüssiger Salzsäure in Berührung; gegen Ende, wenn fast alle Blausäure ausgetrieben ist, fügt man Salzsäure im Überschuß hinzu. Das im Destillat enthaltene Cyankalium wird wie angegeben titriert.

Eine besondere Stellung unter den Cyaniden nimmt das Mercuricyanid ein. Während die Cyanide aller anderen Schwermetalle in Wasser unlöslich sind, löst sich Mercuricyanid ziemlich leicht. Die Lösung zeigt kein meßbares elektrisches Leitvermögen, das Salz ist daher fast ganz undissoziiert in der Lösung vorhanden, woraus sich erklärt, daß die gewöhnlichen Reagenzien auf Cyanion, wie Silbernitrat, und auf Mercuriion, wie Jodkalium, Alkalihydroxyd, keine Fällungen erzeugen. Nur Schwefelwasserstoff und Schwefelalkali fällen Mercurisulfid. Die Bestimmung des Cyans durch Titration ist indes zu umständlich und wird besser auf gewichtsanalytischem Wege nach Rose und Finkener vorgenommen[1]). Eine Bestimmung auf jodometrischem Wege s. S. 658.

Bestimmung des Cyanwasserstoffs nach Volhard. Die Methode kann in ihrer einfachsten Form — Versetzen der blausäurehaltigen Lösung mit überschüssiger Silberlösung und Zurücktitrieren des Silberüberschusses mit Rhodanidlösung unter Zusatz von Ferrisalz — nicht angewandt werden, weil das gefällte Cyansilber, ähnlich wie das Chlorsilber, leichter löslich ist als Rhodansilber und deshalb auf das Ferrirhodanid einwirkt,

$$3\,AgCN + Fe(CNS)_3 + 3\,HNO_3 = 3\,AgCNS + Fe(NO)_3 + 3\,HCN,$$

wodurch die Endreaktion unbestimmt wird (vgl. S. 648). Man bringt deshalb die mit überschüssiger Silberlösung versetzte und schwach mit Salpetersäure ausgesäuerte Lösung auf ein bestimmtes Volum, schüttelt, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert einen aliquoten Teil des Filtrates mit $^1/_{10}$ n-Rhodanidlösung auf Zusatz von Ferrilösung (vgl. S. 646). 1 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ = 0,0027 g HCN.

Salzsäure und andere Halogenwasserstoffsäuren dürfen natürlich nicht in der Lösung vorhanden sein; erwärmt man einen Teil des abfiltrierten Cyansilberniederschlages mit konzentrierter Schwefelsäure, so muß er sich klar lösen, ein Rück-

1) A. Classen, Ausgew. Meth. II, 676.



stand deutet auf Anwesenheit von Chlor(Brom-, Jod-)silber. Ein Gehalt an Chlorsilber zeigt sich auch schon an der schnellen Färbung des Cyansilbers am Licht; im reinen Zustande bleibt dieses lange Zeit ungefärbt.

Wendet man die Volhardsche Methode auf die Analyse der offizinellen Wasser (S. 654) an, wozu sie sich besonders eignet, so versetzt man nach G. Gregor[1]) 100 ccm des Wassers in einem 250 ccm-Kolben mit 5 ccm Ammoniak, darauf mit 50 ccm $^1/_{10}$ n-Silberlösung und fällt das Cyansilber durch schwaches Ansäuern mit Salpetersäure wieder aus. Nach dem Schütteln füllt man mit Wasser bis zur Marke, filtriert durch ein trocknes Filter und titriert 50 ccm des Filtrates auf Zusatz von Ferrilösung mit $^1/_{10}$ n-Silberlösung. Nach dieser Methode lassen sich auch trübe, ammoniak- oder alkoholhaltige Wasser untersuchen. Das Ammoniak muß vor der Silberlösung hinzugefügt werden, um den mit dem Benzaldehyd verbundenen Teil des Cyanwasserstoffs frei zu machen.

Sehr wahrscheinlich läßt sich die Filtration durch Anwendung der S. 648 beschriebenen Äthermethode umgehen.

Bei der Bestimmung des Cyankaliumgehaltes im käuflichen Salz hat Fr. Spitzer[2]) nach der Volhardschen Methode sehr genaue Resultate erhalten[3]), indem er die Lösung des Salzes mit Salpetersäure ansäuerte, mit Silbernitrat fällte und nach einstündigem Stehen filtrierte usw. Da die Fällung mit Silbernitrat in saurer Lösung erfolgt, so wird Cyanat nicht mitgefällt; denn Silbercyanat ist in verdünnter Salpetersäure löslich.

Bestimmung der Rhodanide.

Die einfachste Methode ist die Titration mit Silberlösung nach Volhard; sie beruht also auf demselben Prinzip wie die Silberbestimmung (S. 635). Man färbt die schwach mit

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 33, 30 (1894).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie 11, 345 (1905).

3) Das Verfahren von Denigès (S. 655) ergab meist zu niedrige Zahlen.



Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuerte Lösung des Rhodanids, die etwa 0,1 g HCNS in 100 ccm enthält, mit Ferrilösung und titriert mit $^1/_{10}$ n-Silberlösung bis zum Verschwinden der roten Färbung.

Man kann auch die Restmethode anwenden, indem man zur Rhodanidlösung eine gemessene Menge Silberlösung im Überschuß hinzufügt, ansäuert und den Silberüberschuß auf Zusatz von Ferrilösung mit $^1/_{10}$ n-Silberlösung zurücktitriert.

1 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ entspricht 0,005909 g HCNS nach der Gleichung:

$$\underset{169,89}{AgNO_3} + \underset{59,09\ HCNS}{KCNS} = AgCNS + KNO_3.$$

Bestimmung von Cyan, Chlor, Brom, Jod in Gemischen ihrer Salze.

Bei der Cyanbestimmung nach **Liebig** wirken, wie S. 653 ausgeführt, die Halogene nicht störend. Die Bestimmung der Halogene auf titrimetrischem Wege ist in einfacher Weise möglich, wenn nur eins derselben neben Cyan vorhanden ist, z. B. Chlor. Man bestimmt das Cyan direkt nach **Liebig** und verbraucht dabei C_{Cy} ccm Silberlösung, wonach die Lösung nur die schwache Trübung zeigt.

Fügt man jetzt zu derselben Lösung mehr Silberlösung hinzu, so wird zunächst, wie man annehmen kann, das Cyansilber, das bis dahin als komplexes Salz gelöst war, gefällt (S. 652), wozu dasselbe Volum C_{Cy} ccm Silberlösung erforderlich ist. Fährt man mit dem Silberzusatz fort, so wird auch das Chlor gefällt, wozu C_{Cl} ccm verbraucht werden; da man aber den Endpunkt dieser Fällung nicht erkennt, so setzt man einen Überschuß von Silberlösung hinzu, säuert mit Salpetersäure an und bringt das Ganze im Meßkolben auf 200 ccm. Man filtriert durch ein trocknes Filter und titriert in 100 ccm Filtrat den Silberüberschuß nach **Volhard** zurück. Werden hierzu C_x ccm $^1/_{10}$ n-Rhodanidlösung verbraucht, so verbrauchen die 200 ccm 2 C_x, die dem Volum der überschüssig zugesetzten Silberlösung gleich sind. Be-

zeichnet man das gesamte Volum Silberlösung, das zugesetzt wurde, mit C_{Σ}, so verteilt es sich auf Cyanfällung, Chlorfällung und Überschuß nach der Gleichung:

$$C_{\Sigma} = 2\,C_{Cy} + C_{Cl} + 2\,C_{s}, \quad \text{woraus} \quad C_{Cl} = [C_{\Sigma} - 2\,(C_{Cy} + C_{s})]$$

ccm $^1/_{10}$ n-AgNOg; durch Multiplikation mit 0,003546 ergibt sich das Gewicht des Chlors in Gramm.

Ist kein Halogen vorhanden, also $C_{Cl} = 0$, so ist $C_{\Sigma} = 2\,(C_{Cy} + C_{s})$. Wenn also $C_{\Sigma} > 2\,(C_{Cy} + C_{s})$ gefunden wird, so ist Halogen, in der Regel Cl, vorhanden, so daß die beiden Titrationen auch als qualitative Probe auf die Reinheit von Cyankalium dienen können [1]).

Sind mehrere Halogene vorhanden, so führt die Gewichtsanalyse zum Ziel, s. A. Classen, Ausgew. Meth. 3II, 68.

Bestimmungen von Rhodanid neben Cyanid. Man verfährt in derselben Weise wie vorhin beschrieben. Bei der Cyantitration nach Liebig muß die Lösung alkalisch sein; man fügt daher, wenn nötig, etwas Kalilauge hinzu. Der Rhodanwasserstoffgehalt ergibt sich aus der Formel:

$$C_{Rh} = [C_{\Sigma} - 2\,(C_{Cy} + C_{s})]\ 0{,}005909\,\text{g}\ \ HCNS.$$

Man kann auch den Cyanwasserstoff durch 15 bis 20 Minuten langes Kochen der Lösung mit 0,3 bis 0,5 g Weinsäure im Kolben mit aufgesetztem Trichter verjagen; das Rhodanid wird hierbei nicht angegriffen und kann nach Volhard (S. 661) bestimmt werden.

Analyse eines Gemisches von Rhodanid, Cyanid und Chlorid.

Wie bei den zwei vorhergehenden Methoden bestimmt man das Cyan in alkalischer Lösung nach Liebig und verbraucht dabei C_{Cy} ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$.

Darauf versetzt man dieselbe oder eine neue Menge Lösung mit überschüssiger Silberlösung, säuert mit Salpeter-

1) A. Gutmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie 46, 485 (1907).



säure an und bringt den Niederschlag, der alles CNS, CN und Cl in Form der Silberverbindungen enthält, aufs Filter. Die überschüssige Silberlösung wird mit Wasser vollständig ausgewaschen und im Filtrat nach Volhard zurücktitriert; hierbei werden C_s ccm $^1/_{10}$ n-Rhodanidlösung verbraucht (die dem gleichen Volum $^1/_{10}$ n-Silberlösung entsprechen).

Alsdann spritzt man den Niederschlag vom durchstochenen Filter mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,37 bis 1,40 in einen kleinen Kolben und erhitzt unter Ersatz der verdampften Salpetersäure zum Kochen, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen[1]), oder höchstens $^3/_4$ Stunden lang; denn rote Dämpfe, die danach noch auftreten, rühren von der Einwirkung von Papierfasern auf die Salpetersäure her. Man verdünnt auf etwa 100 ccm und hat nun in der Lösung das vorher an Cyan und Rhodan gebundene Silber, während das Chlorsilber unverändert geblieben ist. Außerdem enthält die Lösung Schwefelsäure, die durch Oxydation des Rhodans entstanden ist. Obschon nach Volhard nur große Mengen Schwefelsäure die Empfindlichkeit der Endreaktion etwas beeinträchtigen, so ziehen doch andere vor, auch diese geringe Menge durch Baryumnitrat auszufällen. Man braucht aber das Baryumsulfat nicht abzufiltrieren, sondern titriert in der trüben Flüssigkeit das von AgCN und AgCNS herrührende Silber mit $^1/_{10}$ n-Rhodanidlösung, wobei C_{CyRh} ccm verbraucht werden.

Bezeichnet man mit C_Σ das Gesamtvolum der zugesetzten Silberlösung, mit C_{Cy} das in alkalischer Lösung vom Cyan verbrauchte, daher mit $2\,C_{Cy}$ das vom Cyan in saurer Lösung verbrauchte, mit C_{Cl} das vom Chlor verbrauchte und mit C_s das gefundene überschüssige Volum Silberlösung, so ist:

$$C_\Sigma = C_{Cl} + C_{CyRh} + C_s;\ \text{woraus}\ C_{Cl} = (C_\Sigma - C_{CyRh} - C_s)\ 0{,}003546\ \text{g Cl}.$$

Ferner ist $C_{CyRh} = 2C_{Cy} + C_{Rh}$, woraus $C_{Rh} = (C_{CyRh} - 2C_{Cy})$ 0,00581 g CNS; der Cyangehalt ist C_{Cy} . 0,005201 g CN.

1) W. Borchers, Repertorium d. analyt. Chemie 1, 130 (1881).

Aus dem vorhin beschriebenen ergibt sich leicht die einfachere Bestimmung von Chlor und Rhodan, sowie von Chlor und Cyan neben einander.

Ein Gemisch von Rhodanid, Cyanid und Chlorid kann auch in der Weise analysiert werden, daß man in einem Teil der Lösung das Cyan nach Liebig bestimmt, und einen anderen Teil zur Zersetzung des Cyanids mit Weinsäure kocht (S. 663); in der vom Cyanwasserstoff befreiten Lösung bestimmt man Rhodan und Chlor nach der vorhergehenden Methode.

Ferrocyan neben Chlor, Rhodan und Cyan bestimmt man nach Borchers (l. c.) in folgender Weise. Man fügt Silbernitrat im Überschuß zur Lösung, wodurch ein Gemenge der vier Silberverbindungen gefällt wird, säuert mit Salpetersäure an und titriert auf Zusatz von Ferrilösung[1]) den Silberüberschuß zurück. In einer zweiten schwach mit Salpetersäure angesäuerten Probe fällt man das Ferrocyan mit einer chlorfreien Ferrisalzlösung aus, filtriert das Berlinerblau ab und bestimmt im Filtrat den Silberverbrauch. Aus den beiden Bestimmungen berechnet man die durch Ferrocyan gefällte Silbermenge und aus dieser den Ferrocyangehalt. Nach der Formel $Ag_4Fe(CN)_6$ entsprechen 4 Atome Ag einem Molkül $Fe(CN)_6$ (s. auch Nachträge).

Durch Behandlung des Gemenges von Cyan, Rhodan- und Chlorsilber nach S. 663 findet man die drei Einzelbestandteile.

Titration des Nickels nach Thomas Moore.

Grundlagen des Verfahrens. Aus einer Nickellösung wird durch Ammoniak zunächst grünes Nickelhydroxyd gefällt:

$$Ni(NO_3)_2 + 2\,NH_4OH = Ni(OH)_2 + 2\,NH_4NO_3,$$

das sich im Überschuß von Ammoniak zu einer blauen

1) Das Ferrisalz darf erst nach Ausfällung der Silberverbindungen zugesetzt werden, weil sonst Berlinerblau gefällt wird.



Flüssigkeit auflöst unter Bildung eines komplexen Nickelammoniaksalzes:

$$Ni(OH)_2 + 2NH_4NO_3 + 2NH_3 = [Ni(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}(NO_3)_2' + 2H_2O$$ [1].

Die blaue Lösung wird auf Zusatz von Cyankaliumlösung entfärbt, indem sich ein neues komplexes Salz, das Kaliumnickelcyanid bildet:

$$[Ni(NH_3)_4](NO_3)_2 + 4\,KCN = K_2^{\cdot}[Ni(CN)_4]'' + 4\,NH_3 + 2\,KNO_3.$$

Die Entfärbung tritt indes nicht entschieden genug ein, um als Endreaktion zu dienen, wenn man die Lösung mit einer Cyankaliumlösung von bekanntem Wirkungswerte titrieren wollte. Man setzt daher als Indicator eine Substanz hinzu, die in Ammoniak unlöslich ist, die von Cyankalium aber gelöst wird und zwar erst dann, wenn alles Nickel durch das Cyankalium in $K_2[Ni(CN)_4]$ übergeführt ist. Eine solche Substanz ist das Silberjodid. Suspendiert man in einer ammoniakalischen Nickellösung eine geringe Menge Silberjodid und fügt Cyankalium hinzu, so wird zuerst alles Nickel in das komplexe $K_2[Ni(CN)_4]$ umgewandelt, und dann erst klärt sich die Lösung, indem das suspendierte Silberjodid von einem geringen Überschuß Cyankalium gelöst wird. Wenn die komplexbildende Wirkung des Cyankaliums auf das Nickel und die lösende Wirkung auf das Silberjodid in der genannten Reihenfolge stattfinden, und nicht etwa Silberjodid vorher schon gelöst werden soll, so muß aus einer cyankalischen Lösung von Silberjodid durch eine ammoniakalische Nickellösung das Silberjodid ausgeschieden werden. Dies ist in der Tat der Fall, wie sich durch den Versuch leicht zeigen läßt; die Neigung des Nickelions, das komplexe Nickelocyanion $Ni(CN)_4''$ zu bilden, ist also so groß, daß es dem Silberjodid das Lösungsmittel, Cyankalium, entzieht, um das komplexe Ion zu bilden, wobei dann das Silberjodid

1) Daß wahrscheinlich auch das Salz $[Ni(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}(NO_3)_2'$ gebildet wird, ist für den vorliegenden Fall ohne Bedeutung.



ausfällt; mit anderen Worten, so lange nicht alles Nickel in der ammoniakalischen Lösung in den Komplex übergeführt ist, wird kein Cyankalium zur Lösung des Silberjodids verbraucht. Dieser Eigenschaft verdankt das Silberjodid seine Anwendung als Indicator bei der Mooreschen Methode.

Nun kann man aber nicht gut eine so geringe Menge gefälltes Silberjodid zur ammoniakalischen Lösung hinzufügen, daß der zu seiner Lösung erforderliche Überschuß an Cyankalium für die Nickelbestimmung als verschwindend klein gelten könnte. Man muß vielmehr eine meßbare Menge Cyankalium mehr, als zur Bildung des Nickelcyankomplexes erforderlich ist, hinzufügen, um die geringe Menge Silbercyanid zu lösen. Und da dieser Cyankaliumüberschuß von dem Gesamtverbrauch abgezogen werden muß, so muß man eine bekannte Menge Silberjodid zusetzen, um aus dieser die Cyankaliummenge berechnen zu können, die zu seiner Lösung erforderlich war, die also abzuziehen ist.

Anstatt aber eine gewogene Menge Silberjodid zuzusetzen, ist es einfacher und in der Wirkung gleich, wenn man eine gemessene Menge einer Silberlösung zur ammoniakalischen Nickellösung hinzufügt und diese durch Zusatz von Jodkaliumlösung in Silberjodid umwandelt. Hat man dann durch einen besonderen Versuch festgestellt, wie viel Cyankaliumlösung erforderlich ist, um das aus einem gleichen Volum Silberlösung durch Jodkalium gefällte Silberjodid eben aufzulösen, so kennt man die abzuziehende Menge Cyankalium.

Die genannten Reaktionen bilden das Prinzip der Methode; die Ausführung hat, seitdem man ihren großen Wert als Schnellmethode zur Nickelbestimmung, besonders in Nickelstahl, erkannt hat, verschiedene Änderungen erfahren. Es sei auch von vornherein bemerkt, daß die unten angegebenen Konzentrationen der Lösungen bei den verschiedenen Autoren stark schwanken, ohne daß dadurch die Genauigkeit der Resultate leidet. Es folgt hier zunächst die

Beschreibung der Methode nach Th. Moore[1]) für die Bestimmung von Nickel in Lösungen, die keine anderen Metalle enthalten. Da die Methode eine speziell technische Bedeutung hat, so nimmt man als Ursubstanz am besten reines Nickel, auf welches man die Cyankaliumlösung einstellt. Wir beschreiben aber vorher die Feststellung des Wirkungswertes der Hilfslösung, d. h. der Silberlösung, gegenüber der Cyankaliumlösung.

Folgende Lösungen sind erforderlich:

1. Eine Lösung von Nickelnitrat. Man löst genau 10 g reines Nickel in Salpetersäure, verjagt die Stickstoffoxyde durch Kochen und verdünnt auf 1 Liter. Eine neutrale, vom Ammoniumsalz freie Nickellösung erfordert mehr Ammoniak, um beim Verdünnen eine klare blaue Lösung zu geben, als eine saure oder Ammoniumsalz enthaltende. Es ist daher zweckmäßig, daß die Nickellösung eine gewisse Menge freier Salpetersäure enthalte, um beim Übersättigen mit Ammoniak die nötige Menge Ammoniumsalz zu bilden, damit ein Überschuß von Ammoniak, der die Reaktion stört oder gar verhindert, vermieden werden kann.

2. Eine Lösung von 3 g reinem Silber in Salpetersäure oder von 5 g Silbernitrat in Wasser, in beiden Fällen auf 1 Liter verdünnt.

3. Eine 10prozentige Kaliumjodidlösung.

4. Eine Lösung von reinstem Cyankalium; Moore hatte 22 bis 25 g KCN pro Liter angegeben, andere nehmen 10 bis 20 g. Da der Wirkungswert dieser Lösung gegen die Silberlösung und gegen die Nickellösung genau bestimmt wird, und wegen der Veränderlichkeit der Lösung häufig kontrolliert werden muß, so kommt es auf die bei der Bereitung angewandte Menge Cyankalium nicht an.

Einstellung der Cyankaliumlösung gegen die Silberlösung. Man verdünnt 3 bis 5, allgemein C_{Cy} ccm

1) Chem. News 72, 92 (1895); die Amerikaner E. D. Campbell und W. H. Andrews haben das Verfahren unabhängig von Moore in Journ. Amer. Chem. Soc. 17, 125 (1895) beschrieben.



Cyankaliumlösung, genau gemessen, mit 150 ccm Wasser, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und fügt einige Tropfen der Jodkaliumlösung hinzu. Dann läßt man aus der Bürette die Silberlösung bis zur schwachen Opalescenz hinzufließen. Hat man richtig gearbeitet, so muß die Trübung durch eine Spur hinzugefügter Cyankaliumlösung wieder verschwinden. Die Operation ist also keine andere als die Bestimmung des Cyans nach Denigès (S. 655). Wurden C_{Ag} ccm Silberlösung verbraucht, so entspricht 1 ccm Silberlösung $\frac{C_{Cy}}{C_{Ag}}$ ccm Cyankaliumlösung, und man kennt somit das Volum Cyankaliumlösung, welches für die bei der Nickeltitration zuzusetzende Menge Silberlösung abzuziehen ist. Einstellung der Cyankaliumlösung gegen die Nickellösung, die eigentliche Titerstellung der Cyankaliumlösung. Man mißt 10 ccm der Nickellösung ab (= 0,1 g Nickel), macht mit Ammoniak schwach alkalisch, fügt einige Tropfen Jodkaliumlösung hinzu und verdünnt auf etwa 150 ccm. Hierzu setzt man genau 1 ccm Silberlösung und verteilt den Silberjodidniederschlag gleichförmig durch Umrühren. Alsdann läßt man die Cyankaliumlösung aus der Bürette unter beständigem Umrühren hinzufließen, bis der Niederschlag gänzlich gelöst ist. Da man diesen Punkt wegen der großen Menge von Niederschlag nicht sehr genau treffen kann, da man daher jedenfalls einen Überschuß von Cyankalium hinzugefügt hat, so tropft man wieder Silberlösung (a ccm) hinzu bis zur ganz schwachen Trübung und nimmt diese schließlich durch Cyankaliumzusatz (b) hinweg.

Wurden im ganzen C_{Σ} ccm Cyankalium verbraucht, so haben diese dazu gedient, das Nickel in das komplexe Salz $K_2[Ni(CN)_4]$ umzuwandeln, und außerdem das Jodsilber zu lösen[1]. Die vom Silber verbrauchte Menge Cyankalium läßt

---

[1] Bei der Beschreibung des Prinzips der Methode wurde angenommen, man habe eine bestimmte Menge Jodsilber hinzugefügt, die eine gewisse Menge Cyankalium zur Lösung verbraucht. Bei

sich aber berechnen aus dem zugesetzten Volum Silberlösung $(1 + a)$ ccm, indem man diese Zahl mit dem oben bestimmten Faktor $\frac{C_{Cy}}{C'_{Ag}}$ multipliziert. Das so erhaltene Volum Cyankaliumlösung wird von dem Gesamtvolum C_Σ abgezogen und gibt also das Volum Cyankaliumlösung, welches zur Umwandlung von 0,1 g Nickel verbraucht wurde, also den Titer der Cyankaliumlösung aus der Proportion:

ccm KCN gesamt — ccm KCN für Silberzusatz — g Ni

$$(C_\Sigma + b) - (1 + a)\frac{C_{Cy}}{C_{Ag}} : 0,1 = 1 : x; \text{ woraus}$$

$$x = \frac{0,1}{(C_\Sigma + b) - (1 + a)\frac{C_{Cy}}{C_{Ag}}} \text{ g}$$

Nickel werden durch 1 ccm der Cyankaliumlösung unter den beschriebenen Versuchsbedingungen angezeigt.

Silber als Ursubstanz. Bei der vorhergehenden Rechnung war Nickel als Ursubstanz genommen worden. Will man aus irgend einem Grunde von reinem Silber als Ursubstanz ausgehen, weiß man also, 1 ccm Silberlösung enthält genau A g Silber, so führt unter Beibehaltung derselben Operationen und Bezeichnungen folgende Rechnung zum Ziele.

Bei der Einstellung der Cyankaliumlösung gegen die Silberlösung ergibt sich aus der Gleichung (S. 652):

$$\underset{107,88\ Ag}{AgNO_3} + \underset{2\ .\ 65,11}{2KCN} = K[Ag(CN)_2] + KNO_3$$

die Proportion:

---

der Ausführung setzt man jedoch, wie beschrieben, eine bestimmte Menge Silber und eine beliebige Menge Jodkalium hinzu. Es ist dabei nicht nötig, daß die Gesamtmenge Silber in Jodid umgewandelt wird. Das Silber verbraucht in jedem Falle die äquivalente Menge Cyankalium, die durch das als Indicator dienende Silbercyanid angezeigt wird, ähnlich wie bei der Methode von Denigès.

$$\begin{array}{c}\text{g Ag} \qquad \text{g KCN} \\ 107{,}88 : 2 . 65{,}11 = A : x\end{array}, \text{ woraus } x = \frac{2 . 65{,}11\,A}{107{,}88},$$

d. h. 1 ccm Silberlösung entspricht $\frac{2 . 65{,}11\,A}{107{,}88}$ g KCN.

Aus der Gleichung:

$$\underset{58{,}68\,Ni}{[Ni(NH_3)_4]}(NO_3)_2 + \underset{4.65{,}11}{4\,KCN} = K_2[Ni(CN)_4] + 4\,NH_3 + 2\,KNO_3$$

ergibt sich die Proportion:

$$\begin{array}{c}\text{g KCN} \qquad \text{g Ni} \\ 4 . 65{,}11 : 58{,}68\end{array} = \frac{2 . 65{,}11\,A}{107{,}88} : x, \text{ woraus } x = 0{,}27196\,A,$$

d. h. 1 ccm Silberlösung entspricht 0,27196 A g Nickel.

Da nun die Operationen und Bezeichnungen dieselben bleiben, so ergibt sich aus dem Verhältnis (S. 669): 1 ccm Silberlösung $= \frac{C_{Cy}}{C_{Ag}}$ ccm Cyankaliumlösung das umgekehrte:

$$1 \text{ ccm Cyankaliumlösung} = \frac{C_{Ag}}{C_{Cy}} \text{ ccm Silberlösung.}$$

Das bei der Nickeltitration verbrauchte Gesamtvolum Cyankaliumlösung $(C_\Sigma + b)$ entspricht also:

$$(C_\Sigma + b)\frac{C_{Ag}}{C_{Cy}} \text{ ccm Silberlösung.}$$

Hiervon ist aber das zugesetzte Volum Silberlösung (1 + a) ccm abzuziehen, so daß die vom Nickel allein verbrauchte Menge Cyankaliumlösung, in Silberlösung umgerechnet, beträgt:

$$\left[(C_\Sigma + b)\frac{C_{Ag}}{C_{Cy}} - (1 + a)\right] \text{ ccm.}$$

Diese Zahl mit dem oben berechneten Nickelfaktor 0,27196 A multipliziert gibt den Nickelgehalt zu:

$$\left[(C_\Sigma + b)\frac{C_{Ag}}{C_{Cy}} - (1 + a)\right] 0{,}27196\,A \text{ g Nickel.}$$

Auf eine von Moore angegebene Modifikation der Methode, bei der nur mit einer Lösung titriert wird, soll hier nur verwiesen werden.

Bezüglich der Anwendung der Methode auf die Titration einer reinen Nickellösung ist zu empfehlen, den Gehalt der Nickellösung dem der oben benutzten Lösung annähernd gleich zu machen, so daß also 1 ccm etwa 0,1 g Ni enthält. Im übrigen verfährt man genau wie oben beschrieben.

Über den Einfluß, den fremde Metalle auf die Resultate ausüben, hat Moore folgendes festgestellt. Geringe Mengen Kobalt, bis etwa 10%, stören nicht, werden aber als Nickel mit berechnet, was in vielen Fällen, wo der Preis sich nach der Summe von Nickel plus Kobalt richtet, von Wert ist. Bei größeren Kobaltmengen ist die Methode nicht anwendbar, weil die Lösung sich infolge der Oxydation des Kobaltocyanids zu Kobalticyanid bräunlich färbt. Die Gegenwart von Mangan, Kupfer und Zink macht die Methode unbrauchbar. Führt man die Fremdmetalle jedoch in komplexe Salze über, wie weiter unten beschrieben, so stören sie nicht. So gibt man z. B. bei Gegenwart von Zink eine Lösung von Natriumpyrophosphat bis zur Auflösung des anfangs ausgefallenen Niederschlages hinzu, und erhält dann in schwach ammoniakalischer Lösung genaue Resultate. Daraus geht hervor, daß das Natrium- oder Kaliumzinkpyrophosphat ein stabileres Komplexsalz ist, als das Natrium- oder Kaliumzinkcyanid; denn es verbraucht kein Cyankalium bei der Titration, wie H. Grossmann[1]) durch Versuche gezeigt hat. Dieses Verhalten ist wertvoll für die Nickelbestimmung in Nickelsteinen und Neusilber; man scheidet die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe durch H_2S ab, entfernt den Überschuß des Gases durch Kochen, wenn nötig durch Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd, und erhält so eine titrierbare Lösung. Bei Anwesenheit von Tonerde, Magnesia und Eisen wirkt Zusatz von Weinsäure oder Citronensäure komplex-

1) Chem.-Ztg. 32, 1223 (1908).



bildend, d. h. die Lösungen bleiben klar und zeigen keinen Mehrverbrauch an Cyankalium, s. weiter unten.

Die Temperatur der Lösung soll nie höher sein als 20°, weil darüber hinaus unregelmäßige Resultate erhalten werden. Der Einfluß eines Ammoniaküberschusses wurde schon S. 668 erwähnt. Von Wichtigkeit ist auch die Reinheit des Cyankaliums; sulfidhaltiges ist unbrauchbar, weil das darin schwer lösliche Silbersulfid der Lösung eine dunkle Färbung erteilt.

Die Nickeltitration nach Moore liefert bei kürzestem Zeitaufwand so genaue Resultate wie die elektrolytische Bestimmung. Sie ist in Deutschland lange Zeit übersehen worden, bis das Bedürfnis nach einer schnellen Nickelbestimmung, namentlich im Nickelstahl, die Aufmerksamkeit der industriellen Laboratorien auf das Verfahren lenkte, so daß heute wohl, ebenso wie lange vorher schon in England und in Amerika, die meisten Bestimmungen des Nickels neben Eisen nach dieser Methode ausgeführt werden. Sehr genaue Resultate erhält man auch bei der Analyse der Spezialstähle, die Mangan, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadin enthalten, wenn man nur die Metalle durch genügenden Zusatz von Citronensäure in Verbindungen überführt, die komplexer sind als ihre Verbindungen mit Cyan, und die Metalle somit unfähig macht, Cyankalium zu verbrauchen. Nur Kupfer ist schädlich, weil es stark komplexe Cyanverbindungen bildet, also Cyankalium verbraucht, wodurch die Resultate zu hoch ausfallen. Der Kupfergehalt im Stahl beträgt aber selten mehr als 0,02%; soll er berücksichtigt werden, so muß das Kupfer durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt werden (vgl. S. 672). C. M. Johnson [1]) hat die Anwendbarkeit der Mooreschen Methode auf die Nickelbestimmung in Spezialstählen eingehend geprüft und folgende Arbeitsweise empfohlen.

Titration des Nickels in Spezialstählen.

Nickelstahl. 1 g Bohrspäne werden in einem 150 ccm Becherglase in 20 ccm Salzsäure (1 : 1) gelöst; nach been-

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1201 (1907).

digter Einwirkung fügt man 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) hinzu und dampft im bedeckten Becherglase bis auf etwa 15 ccm ein. Man nimmt das Glas von der Flamme weg und gibt ein Gemisch von 8 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 24 ccm Wasser hinzu. Die Gegenwart von Schwefelsäure macht die Endreaktion, d. h. die Auflösung des Jodsilbers in Cyankalium besonders scharf erkennbar.

Man gießt die Lösung in ein 600 ccm-Becherglas, worin sich 12 g (1) [s. die unten stehenden Bemerkungen] gepulverte Citronensäure befindet, und rührt um, bis das Pulver gelöst ist. Darauf fügt man Ammoniak (1 Teil konzentriertes und 1 Teil Wasser) bis zur schwachen aber deutlich alkalischen Reaktion hinzu (2). Die Lösung, die jetzt etwa 300 ccm betragen soll (3), wird in fließendem Wasser abgekühlt und mit 2 ccm einer 20prozentigen Jodkaliumlösung versetzt. Alsdann fügt man aus der Bürette eine Silberlösung (die, wie unten beschrieben, bereitet und eingestellt wird) hinzu, bis eine deutliche weiße Trübung von Silberjodid gebildet ist, und notiert das verbrauchte Volum. Schließlich titriert man mit der Cyankaliumlösung (s. unten) unter beständigem Umrühren, bis die Trübung eben verschwunden ist, und notiert das verbrauchte Volum Cyanidlösung.

Bemerkungen. — (1) Die große Menge (12 g) Citronensäure (auf 1 g Stahl) ist, wie Johnson gefunden hat, nötig, um hell gefärbte Lösungen zu erhalten, in denen die Endreaktion deutlich erkennbar ist. — (2) Beim Neutralisieren nimmt die saure Lösung der Reihenfolge nach einen gelben, gelbgrünen, grünen und zuletzt wieder gelben Ton an; das Auftreten des gelben Tones zeigt an, daß die Lösung nahezu alkalisch ist. Bei zu großem Überschuß von Ammoniak fallen die Resultate zu niedrig aus. — (3) Das Volum soll nicht viel größer sein, weil sonst infolge langsamerer Lösung des Jodsilbers die Endreaktion unscharf wird. Läßt man die fertig titrierte Lösung einige Zeit offen an der Luft stehen, so überzieht sie sich mit einem Häutchen; dieser Erscheinung, die eine Folge der Verdunstung von Ammoniak ist, braucht keine Beachtung geschenkt zu werden.

In bezug auf die Lösungen ist zu bemerken, daß Johnson etwa 4,5 g Cyankalium zu 1 Liter löst, also eine noch verdünntere Lösung benutzt als die S. 668 angeführten. Ein Zusatz von etwa 5 g KOH pro Liter macht die Lösung titerbeständiger, weil dadurch die Hydrolyse des Cyankaliums, die nach dem Schema:

$$K^{\cdot} + CN' + HOH \rightleftarrows K^{\cdot} + OH^{\cdot} + HCN$$

erfolgt, zurückgedrängt, also einem Verlust von Blausäure vorgebeugt wird. Als Ursubstanz wird reines Nickelammoniumsulfat ($NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O$ mit 14,85% Ni) benutzt und eine Bestimmung nebst der Titerstellung des Cyankaliums z. B. in folgender Weise ausgeführt.

1 g Nickelstahl wurden in der S. 673 beschriebenen Weise behandelt und 1,7 ccm Silberlösung zur Erzeugung des Silberjodidniederschlages hinzugefügt. Bis zur Auflösung des Niederschlages wurden bei der Titration 35 ccm KCN-lösung verbraucht.

Die Einstellung der Silberlösung auf die Cyankaliumlösung nimmt Johnson in derselben Lösung vor. Nachdem nämlich der Niederschlag verschwunden ist, fügt man noch eine gemessene Menge Cyankaliumlösung hinzu, z. B. 9,8 ccm, und fügt weiter Silberlösung bis zum Wiedererscheinen der Trübung hinzu; hierbei wurden 10,1 ccm Silberlösung verbraucht. Aus den beiden letzten Zahlen ergibt sich: 1 ccm Silberlösung entspricht $9{,}8/10{,}1 = 0{,}97$ ccm Cyankaliumlösung. Die 1,7 ccm Silber entsprechen somit $1{,}7 \cdot 0{,}97 = 1{,}65$ ccm Cyankalium, die von dem verbrauchten Gesamtvolum 35 ccm abzuziehen sind, so daß $35 - 1{,}65 = 33{,}35$ ccm Cyankalium für die Umwandlung des Nickels in die Komplexverbindung verbraucht wurden.

Es muß nun noch der Wirkungswert der Cyankaliumlösung gegen reines Nickel ermittelt werden. 1 g Späne eines gewöhnlichen Stahls wurden, wie beschrieben, gelöst und der Lösung 0,2 g Nickelammoniumsulfat zugesetzt, also $0{,}2 \cdot 0{,}1485 = 0{,}0297$ g reines Nickel. Nachdem alle Operationen wie vorhin beim Nickelstahl durchgeführt worden

waren, ergab sich der Cyankaliumverbrauch zu 28,75 ccm. Aus dieser Zahl und dem Reinnickelgehalt ergibt sich: 1 ccm KCN-lösung entspricht 0,0297/28,75 = 0,00103 g Ni.

Hieraus ergibt sich die in 1 g des Nickelstahls titrierte Menge Nickel zu 33,35 . 0,00103 = 0,0343 g Ni, also der Prozentgehalt zu 3,43% Ni.

Im Chromnickelstahl wird das Nickel genau in derselben Weise bestimmt wie im Nickelstahl, nur mit der Abänderung, daß man 24 g Citronensäure (anstatt 12 g) zusetzt, um die zur deutlichen Erkennung der Endreaktion erforderliche Entfärbung der Lösung zu bewirken.

Johnsons Versuche zeigen, daß die Mooresche Methode in Lösungen, die Nickel, Eisen, Chrom, Mangan, Molybdän und Wolfram in beliebigen Verhältnissen enthalten, genaue Resultate für Nickel liefert.

Weitere Belege für die ausgedehnte Brauchbarkeit der Methode hat G. T. Dougherty veröffentlicht[1]).

Bestimmung des Kupfers mit Cyankalium.

Diese Methode ist keine eigentliche Fällungsmethode; sie beruht, wie die vorhergehende Nickelbestimmung, auf Bildung eines komplexen Salzes. Eine Cuprilösung gibt auf Zusatz von wenig Ammoniak einen blauen Niederschlag von basischem Cuprinitrat nach der Gleichung:

$$Cu(NO_3)_2 + NH_4OH = \mathbf{Cu(OH)NO_3} + NH_4NO_3,$$

der sich im Überschuß von Ammoniak unter Bildung der tiefblauen Lösung von Cupriammoniaknitrat auflöst, nach der Gleichung:

$$\mathbf{Cu(OH)NO_3} + NH_4NO_3 + 3\,NH_3 = [Cu(NH_3)_4](NO_3)_2 + H_2O.$$

Durch Zusatz von Cyankaliumlösung wird die blaue Lösung entfärbt, indem die blauen Cupriammoniakkationen $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ in farblose Cuprocyanidanionen umgewandelt werden.

1) The Iron Age 79, 1274 (1907) u. Chem. News 95, 261 (1907).

Je nach der Menge des zugesetzten Cyankaliums und der Konzentration der Lösungen entstehen Cuprocyanidionen von verschiedenem Cyangehalt; in der cyankalischen Lösung, in der durch Schwefelwasserstoff das Kupfer nicht mehr gefällt wird, ist nach Treadwell und v. Girsewald[1]) das komplexe Cuprocyanidion $[Cu_2(CN)_8]''''''$ enthalten, zu dessen Bildung also ein großer Überschuß von KCN erforderlich ist. Da es aber bei der Titration nur eben auf Entfärbung der Lösung ankommt, so kann man die Bildung eines weniger komplexen Anions $[Cu_2(CN)_4]''$ annehmen nach der Gleichung:

$$\underset{\text{blau}}{2\,[Cu(NH_3)_4\,(NO_3)_2]} + 5\,KCN + H_2O = \underset{\text{farblos}}{K_2[Cu_2(CN)_4]}$$
$$+ NH_4CNO + 6\,NH_3 + 3\,KNO_3 + NH_4NO_3\,{}^{2)}.$$

Weil man nun über die Zusammensetzung der komplexen Verbindung im Ungewissen ist, so läßt sich der Kupfergehalt nicht aus dem Cyankaliumverbrauch aufgrund stöchiometrischer Verhältnisse berechnen, sondern man muß sich eine Vergleichslösung aus reinem Kupfer herstellen, die unter denselben Versuchsbedingungen titriert wird, wie die Probe. Hierzu ist aber weiter nötig, das Kupfer aus der Lösung der Probe als Metall abzuscheiden, damit Probe- und Vergleichslösung unter Anwendung von annähernd gleichen Reagensmengen hergestellt werden können. Seit Einführung dieser Verbesserung durch Steinbeck[3]) gibt die Methode zuverlässige Resultate; sie wird besonders zur Bestimmung des Kupfers in Kupferschiefern angewandt. Steinbeck benutzte zur Fällung des Kupfers metallisches Zink, dessen Wirkung durch Berührung mit Platin verstärkt wird. R. S. Dulin[4]) empfahl die Anwendung von Aluminium zu demselben Zweck, und dieses Metall wird heute vorzugsweise

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 38, 92 (1904); Chem.-Ztg. 28, Rep. II, 21 (1904).

2) Über komplexe Kupfercyanide s. auch F. Spitzer; Zeitschr. f. Elektrochemie 11, 346 (1905).

3) Zeitschr. f. analyt. Chemie 8, 8 (1869).

4) Journ. Amer. Chem. Soc. 17, 346 (1895).



dazu benutzt. Nach A. H. Low [1]) führt man die Methode in folgender Weise aus:

Zur Titerstellung der Cyankaliumlösung löst man 0,2 g chemisch reines Kupfer in 5 ccm konzentrierter Salpetersäure, verjagt die roten Dämpfe durch Kochen und verdünnt mit 25 ccm Wasser. Zur vollständigen Oxydation der salpetrigen Säure kocht man nochmals auf Zusatz von 5 ccm Bromwasser (S. 589) und verjagt das überschüssige Brom. Nachdem man noch mit 50 ccm Wasser verdünnt und 10 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,9) hinzugefügt hat, läßt man zu der abgekühlten blauen Lösung aus der Bürette unter Umrühren Cyankaliumlösung, die 20 g KCN in 1 Liter enthält, zufließen, bis die blaue Färbung fast verschwunden ist, verdünnt alsdann auf etwa 150 ccm und titriert weiter bis zur Farblosigkeit. 1 ccm entspricht dann 0,2 g Cu geteilt durch die Anzahl der verbrauchten ccm Cyankalium.

Zur Bestimmung des Kupfers in einem Erz behandelt man 0,5 g der fein gepulverten Probe, wenn das Erz reich, oder bis zu 5 g, wenn es arm an Kupfer ist, genau wie S. 588 beschrieben ist, fügt aber zu dem Wasser, womit der von der Abrauchung mit Schwefelsäure herrührende Rückstand gelöst wird, einen Tropfen Salzsäure hinzu, für den Fall, daß etwas Silber vorhanden ist. Dann behandelt man weiter mit Aluminium (löst aber das gefällte Kupfer in 5 ccm konzentrierter Salpetersäure und Wasser, s. die Titerstellung), H_2S-wasser, Bromwasser (S. 589) und erhält schließlich die vom überschüssigen Brom befreite Kupferlösung.

Die nach Zusatz von 10 ccm Ammoniak abgekühlte Lösung wird unter Einhaltung derselben Volumverhältnisse wie bei der Titerstellung, mit der Cyankaliumlösung titriert.

Bestimmung des Zinks.

Die technische Bestimmung des Zinks in seinen Erzen wird fast nur nach der von M. Schaffner [2]) angegebenen

1) Technical Methods of ore Analyses, 1905.

2) Die Methode wurde zuerst beschrieben von Barreswil im

Methode ausgeführt. Versetzt man eine ammoniakalische Zinklösung mit einer Lösung von Natriumsulfid, so wird alles Zink in Form von weißem Zinksulfid gefällt, aber das Ende der Fällung ist nicht zu erkennen wie bei der Gay-Lussacschen Silberfällung, weil der Zinksulfidniederschlag nicht die Eigenschaft des Silberchlorids, sich zusammenzuballen, besitzt. Schaffner fügt als Indicator zu der verdünnten ammoniakalischen Zinklösung einige Tropfen einer konzentrierten Ferrichloridlösung hinzu, so daß sich ein voluminöser roter Niederschlag von Ferrihydroxyd bildet, der seine Farbe behält, so lange, bis alles Zink gefällt ist; der nächste Tropfen Natriumsulfid färbt alsdann den Ferriniederschlag schwarz, infolge Bildung von Ferrosulfid. Heute benutzt man allgemein das im Handel als „Polkapapier" bezeichnete weiße Glanzpapier, womit zuerst O. Schott, auf Anregung von A. Classen, im hiesigen Laboratorium Versuche angestellt hat[1]). Hierdurch ist die Titration zwar in eine Tüpfelmethode abgeändert worden; sie hat als solche indes nicht den Fehler, daß durch häufiges Tüpfeln ein Verlust an titrierbarer Lösung stattfindet, weil die auf das Papier gebrachte Probe wieder vollständig von der glänzenden Oberfläche in das Glas zurückgespritzt werden kann. Sobald

---

Journ. de Pharm. et de Chim. (3) **29**, 205 (1856); eine Übersetzung erschien in Dinglers polyt. Journ. **140**, 114 (1856). Der Autor wurde nicht genannt, aber gesagt, daß die Methode im Laboratorium der Gesellschaft Vieille-Montagne große Dienste leiste. In derselben französischen Zeitschrift [3] **32**, 431 (1857) nennt Barreswil als Erfinder der Methode Schaffner und beschreibt eine Verbesserung der Endreaktion. Weitere Mitteilungen erschienen in Dinglers p. J. **143**, 263 (1857) und im Journ. f. prakt. Chem. **73**, 410 (1858). Die einzige Veröffentlichung, die Schaffner selbst über seine Methode gemacht hat, scheint eine im letztgenannten Band von Dinglers Journal erwähnte Abwehr einer abfälligen Kritik der Methode durch Fr. Mohr zu sein. Beiläufig sei hier bemerkt, daß die Quellenangaben über diese ersten Veröffentlichungen in neueren Büchern viele Unrichtigkeiten enthalten. Die ganze Literatur, die sich später um die Schaffnersche Methode gebildet hat, hier anzuführen, wäre untunlich.

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie **10**, 209 (1871).



ein geringer Überschuß von Schwefelnatrium in der Lösung vorhanden ist, bringt ein Tropfen auf der aus Bleicarbonat bestehenden Schicht des Polkapapiers einen braunen Fleck von Schwefelblei hervor. Der Wirkungswert der Schwefelnatriumlösung wird gegen eine ammoniakalische Zinklösung festgestellt, die man durch Auflösen einer gewogenen Menge chemisch reinen Zinks erhält.

Das Prinzip der Methode ist, wie sich aus dem Gesagten ergibt, sehr einfach, allein die Ausführung birgt wegen des durchaus empirischen Charakters des Verfahrens, eine Menge Fehlerquellen in sich. Diese bestehen in der Schwierigkeit, die Titerstellung und die Titration der Probe unter möglichst ähnlichen Versuchsbedingungen auszuführen; denn schon die ersten Veröffentlichungen legten Gewicht darauf, daß zur Erzielung richtiger Resultate stets dieselbe Menge von Wasser und von Reagenzien angewandt werde, daß die zu titrierende Lösung fast dasselbe absolute Gewicht Zink enthalte wie die zur Titerstellung des Schwefelnatriums dienende und daß auch das Schwefelnatrium in gleicher Weise und in annähernd derselben Zeit zur Lösung mit dem bekannten und zu der mit dem gesuchten Zinkgehalt zugesetzt werde.

Unter den auf Anwendung von Schwefelnatrium und Polkapapier beruhenden Arbeitsweisen haben sich schließlich zwei ausgebildet, die sogenannte deutsche und die belgische Schaffnersche Methode, und die eine sowohl als die andere wird von ihren Anhängern als die zweckmäßigste erklärt. Die Methoden wurden unzählige Male von den bewährtesten Spezialisten auf dem Gebiete der Metallanalyse geprüft und ergaben, jede in den Händen ihrer Vertreter, übereinstimmende Resultate; die Differenzen zwischen den Befunden der Käufer und denen der Verkäufer aber konnten nicht vermieden werden. Auf dem V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin, 1903, beantragte H. Nissenson behufs Aufstellung einheitlicher Analysenmethoden für die Bestimmung der Metalle, u. a. auch die Zinkbestimmungsmethoden prüfen zu lassen, und der Kon-

greß beauftragte einige Mitglieder der internationalen Analysen-Kommission mit der Bearbeitung dieses Gegenstandes. Auf dem VI. Kongreß in Rom im Jahre 1906 erklärte G. Chesneau, der Präsident der Kommission, daß die Frage der industriellen Zinkbestimmung noch nicht definitiv gelöst sei, selbst nicht durch die eingehende Studie von H. Nissenson und M. Kettembeil. Auf dem VII. Kongreß in London im Jahre 1909 berichtete Chesneau wieder über die inzwischen ausgeführten Arbeiten, und diesem Bericht entnehmen wir die folgenden Ausführungen, indem wir betreffs aller Einzelheiten auf die den genannten Kongressen vorgelegten Berichte verweisen und ferner auf das Werk von H. Nissenson, Die Untersuchungsmethoden des Zinks [1]), das sich die Aufgabe gestellt hat, das ganze einschlägige Material zu sammeln und kritisch zu sichten.

Deutsche Schaffner-Methode. Ausführung nach Nissenson. Man wägt 0,5 g des fein gepulverten Erzes, wenn es mehr als 30% Zink enthält, oder 1 g von ärmerem Material ab und erhitzt die Probe in einem Kolben mit 7 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19), bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt. Dann fügt man 10 ccm eines Gemisches von 7 ccm Schwefelsäure (1 : 2) und 3 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) hinzu und erhitzt bis zum Auftreten der weißen Schwefelsäuredämpfe. Den erkalteten Rückstand übergießt man mit 50 ccm heißem Wasser und fügt, falls das Erz kupferhaltig ist, 7 ccm Natriumthiosulfat (1 : 10) hinzu; ist es aber kadmiumhaltig, so fällt man mit Schwefelwasserstoff. Waren diese Zusätze nötig, so erhitzt man, bis alle schwefelige Säure oder aller Schwefelwasserstoff verjagt ist, und filtriert das CuS oder CdS ab. Ist kein Cu oder Cd vorhanden, so filtriert man die verdünnte Lösung sofort in einen Erlenmeyerkolben. Wenn die Lösung mit Thiosulfat oder H_2S behandelt worden war, oder auch, wenn sie Mangan enthält, so versetzt man sie mit Bromwasser und fällt das Mangan (und Eisen) mit 20 ccm Ammoniak (spez. 0,925),

1) Ferd. Enke, Stuttgart 1907.



kocht auf und filtriert in ein Batterieglas. Man wäscht den Kolben und den Niederschlag zweimal mit Wasser aus und löst den Niederschlag mit heißer Salzsäure (1 : 2) auf, wobei man die Lösung wieder im Kolben auffängt. Wenn nötig, oxydiert man nochmals mit Brom, fällt mit der erforderlichen Menge Ammoniak, kocht auf und filtriert die Lösung zum Hauptfiltrat, wonach man Kolben und Filter viermal auswäscht.

Die Lösung im Batterieglase wird mit kaltem Wasser auf 0,5 Liter verdünnt und über Nacht stehen gelassen, damit das überschüssige Ammoniak verdunstet.

Die Titerflüssigkeit enthält etwa 40 g Natriumsulfid pro Liter und eine Messerspitze voll Natriumhydrocarbonat, wodurch die Hydrolyse, der die reine Natriumsulfidlösung nach dem Schema:

$$Na_2S + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,NaOH + H_2S$$

oder nach vereinfachter Ionenschreibweise:

$$S'' + 2\,HOH \rightleftarrows 2\,OH' + H_2S$$

unterworfen ist, zurückgedrängt wird. Mit anderen Worten: der Zusatz von Natriumhydrocarbonat verhindert einen Verlust an Schwefelwasserstoff. Die Lösung verändert sich trotzdem schnell an der Luft; durch die weiter unten beschriebene Ausführung der Titration wird der daraus sich ergebende Fehler vermieden.

Titerstellung des Natriumsulfids. Man wägt zweimal 0,2 (bis 0,25) g chemisch reines Zink ab, löst die Proben in zwei Batteriegläsern in je 12 ccm Salzsäure (1 : 2) und 3 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), verdünnt und fügt 20 ccm Ammoniak hinzu. Danach verdünnt man auf 0,5 Liter und läßt ebenfalls über Nacht stehen, damit der Gehalt an freiem Ammoniak in der Lösung der Probe und in den beiden Lösungen mit dem bekannten Zinkgehalt (in der Technik „Titer“ genannt) annähernd gleich werde. Von diesen beiden Lösungen wird die eine vor, die andere nach einer Reihe von Bestimmungen, wie im folgenden beschrieben,

titriert, damit man sicher ist, daß die Schwefelnatriumlösung während der ganzen Dauer der Operationen ihren Wirkungswert nicht geändert hat.

Ausführung der Titration. Man läßt die Natriumsulfidlösung unter beständigem Umrühren aus der Bürette zur Zinklösung fließen und bringt mit dem als Rührer dienenden engen Glasrohre von Zeit zu Zeit einen Tropfen der trüben Flüssigkeit auf ein Stück Polkapapier, zählt bis 20 (etwa 10 Sekunden lang) und bringt dann einen zweiten Tropfen neben den ersten, wonach man beide Tropfen sofort, also ohne dem zweiten Zeit zur Einwirkung zu lassen, ins Batterieglas zurückfallen läßt. Auf diese Weise läßt sich nach Nissenson am deutlichsten erkennen, ob und wie stark der erste Tropfen eingewirkt hat. Zur Kontrolle gibt man alsdann noch 0,2 ccm Natriumsulfidlösung hinzu und wiederholt die Tüpfelreaktion in der beschriebenen Weise; die Einwirkung muß dann entsprechend stärker sein.

Als Schnellmethode empfiehlt Nissenson folgende Arbeitsweise[1]). 1 g Blende, Galmei oder Zinkasche[2]) wird in einem 500 ccm-Kolben mit 14 ccm Salzsäure bis zum Verschwinden des H_2S-geruches erhitzt und mit 6 ccm Salpetersäure oxydiert; danach kocht man auf Zusatz von 14 ccm Schwefelsäure (1 : 2) 5 bis 10 Minuten lang, bis die roten Dämpfe verschwunden sind. Man verdünnt mit Wasser, fällt mit 40 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,925), kocht auf und füllt bis zur Marke. Vom Filtrat mißt man 250 ccm ab, die man titriert.

Belgische Schaffner-Methode. A. Noaillon.

Die möglichst fein gepulverte Probe wird bei 100° getrocknet; obgleich einige Erze bei dieser Temperatur nicht alle Feuchtigkeit verlieren, so hat man sich doch auf das Trocknen bei 100° geeinigt, weil andere Erze bei höherer Temperatur schon zersetzt werden. Von der getrockneten Probe werden 1,25 g abgewogen.

---

1) Chem.-Ztg. 19, 1624 (1895).

2) Zinkasche enthält oft Zinkkörner.

Galmei und calcinierte Blenden zersetzt man mit 15 ccm Salzsäure und 5 ccm Salpetersäure und verdampft in gelinder Wärme zur Trockne.

Rohblenden erwärmt man zuerst mit 15 ccm HCl, um die größte Menge Schwefel als H_2S zu verjagen, danach verdampft man auf Zusatz von 10 ccm HNO_3 zur Trockne; den noch vorhandenen freien Schwefel oxydiert man mit Königswasser.

Im einen wie im anderen Falle löst man den trocknen Rückstand in 5 ccm HCl und verdampft nochmals zur Trockne, um alle Salpetersäure zu entfernen und die Kieselsäure unlöslich zu machen.

Die meisten Erze werden durch diese Behandlung aufgeschlossen; bei einigen indes, besonders bei stark calcinierten Blenden, muß der Rückstand noch mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zur Trockne erhitzt werden.

Schließlich wird der Rückstand auf Zusatz von 5 ccm HCl erwärmt und mit 30 ccm Wasser alles Lösliche gelöst; ein schwarz gefärbter Rückstand deutet auf Anwesenheit organischer Substanzen in dem Erze.

Die heiße Lösung wird durch Zusatz von gesättigtem H_2S-wasser auf etwa 100 ccm gebracht und schwach erwärmt, damit die gefällten Sulfide (Pb, Cu, Sb, As) sich absetzen. Zur Fällung des Cadmiums müßte die Lösung weniger als 5% HCl enthalten, in diesem Falle würde aber leicht etwas Zinksulfid mitgefällt. Im Laboratorium der Vieille-Montagne bestimmt man daher lieber die höchstens 0,2% betragende Menge Cadmium bei der Titration mit; sie dient zur Kompensation der durch Ammoniak mit dem Eisen gefällten geringen Menge Zink; s. weiter unten.

Der Sulfidniederschlag wird auf einem kleinen Filter abfiltriert, mit 100 ccm warmem Wasser, welches 5 ccm HCl und etwas H_2S enthält, ausgewaschen und das gesamte Filtrat in einem 500 ccm-Meßkolben aufgefangen.

Man kocht die Lösung, die Zn, Cd, Fe, Mn, Al enthält, bis zur Verjagung des H_2S, fügt zur Oxydation des Eisens 5 ccm Salpetersäure hinzu und noch 5 ccm HCl, damit im

ganzen 15 ccm HCl vorhanden sind, eine Menge, die der Erfahrung gemäß notwendig und genügend ist.

Zu der etwa 200 ccm betragenden Lösung fügt man nach dem Erkalten 60 ccm konzentriertes Ammoniak und läßt über Nacht (offen) stehen, damit das mit dem Ferrihydroxyd mitgerissene Zink Zeit hat, sich wieder aufzulösen.

Ist Mangan in bedeutender Menge vorhanden, so muß man nach dem Zusatz von Ammoniak noch 10 ccm 3prozentiges Wasserstoffsuperoxyd hinzufügen (über die Anwendung von Brom s. weiter unten).

Vergleichslösung („Titer"). Da diese Lösung, wie S. 680 schon bemerkt, annähernd dieselbe Menge Zink enthalten muß wie die Lösung der Erzprobe (deren Gehalt man meistens annähernd kennt), so wägt man, wenn der Zinkgehalt des Erzes P% ist, 0,01 P.1,25 g reines Zink ab und löst es in einem 500 ccm-Meßkolben in 15 ccm HCl; man fügt 5 ccm Salpetersäure hinzu, verdünnt mit Wasser auf etwa 200 ccm und fällt mit 60 ccm konzentriertem Ammoniak. Der Kolben bleibt neben dem anderen über Nacht (offen) stehen, damit die beiden Flüssigkeiten die gleiche Temperatur annehmen.

Am nächsten Tage bringt man beide Lösungen auf 500 ccm, mischt und filtriert die Erzlösung durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben, ohne den Eisen-, Mangan-, Tonerdeniederschlag zu waschen. Von der Vergleichslösung mißt man 2 mal 200 ccm und vom Filtrate ebenfalls 2 mal 200 ccm ab. Der Fehler, der dadurch entsteht, daß man das Volum des Niederschlages in der Erzlösung nicht in Rechnung zieht, ist gegenüber den anderen, bei der Analyse unvermeidlichen Fehlern verschwindend klein.

Ausführung der Titration. Zur Herstellung der Natriumsulfidlösung löst man 20 g ($Na_2S + 9\,H_2O$) zu 1 Liter auf. Nach der Gleichung:

$$\underbrace{Na_2S + 9\,H_2O}_{240{,}25} + \underset{65{,}37\ Zn}{ZnCl_2} = ZnS + 2\,NaCl + 9H_2O$$

entspricht ein Liter der Sulfidlösung ungefähr 5,4 g Zink,

1 ccm der Lösung zeigt also rund 0,005 g Zink an. In den 200 ccm Erzlösung ist das Zink von $\frac{1,25 \cdot 200}{500} = 0,5$ g Erz enthalten; werden zur Titration C ccm Sulfidlösung verbraucht, so zeigt die Proportion:

$$\begin{array}{ccccc} \text{g Erz} & \text{g Zn} & & \%\ \text{Zn} & \\ 0,5 & : 0,005\,C & = 100 : & x & , \text{woraus } x = C\%, \end{array}$$

daß 1 ccm Sulfidlösung ungefähr 1% Zink im Erz entspricht.

Diese Zahl gibt natürlich nur annäherungsweise den Wirkungswert der Sulfidlösung; der genaue Wert wird durch Titration der Vergleichslösung ermittelt. Durch die Ausführung dieser Operation unterscheidet sich nun die belgische Methode von der deutschen. Man füllt mit der Natriumsulfidlösung zwei Büretten, von deren Übereinstimmung man sich überzeugt hat. Schwimmer werden nicht gebraucht, aber die Teilstriche laufen um den halben Umfang der Röhre herum, so daß ein Parallaxenfehler unmöglich ist. Unter die eine Bürette stellt man die 200 ccm Erzlösung, unter die andere die 200 ccm Zinklösung und läßt möglichst gleichzeitig die Sulfidlösung in beide Proben einlaufen. Ehe das Zink vollständig gefällt ist, hält man ein, rührt mit Glasstäben von etwa 5 mm Dicke um und stellt die Endreaktion an. Hierzu bringt man auf einen ungefähr 3 cm breiten Streifen Polkapapier mit Hülfe der Glasstäbe einen Tropfen von jeder der beiden Flüssigkeiten und zählt bis 20 (etwa 10 Sekunden lang), wonach man die Tropfen mit der Spritzflasche wieder in die Lösungen zurückspritzt.

Hat keiner der beiden Tropfen eine Färbung auf dem Papier hinterlassen, so fügt man zu beiden Lösungen 1 ccm Sulfidlösung, rührt um und wiederholt die Probe, bis eine der beiden Lösungen einen deutlichen Fleck erzeugt. Alsdann setzt man die Titration der anderen Lösung fort, bis diese einen Fleck von derselben Stärke wie die erste gibt.

Man ist wohl nie imstande, mit Bestimmtheit zu sagen, die beiden Flecken seien an Farbintensität genau gleich;

es fragt sich nur, ob man die Unbestimmtheit in zulässige Grenzen einschließen kann. Noaillon verfährt in folgender Weise. Gesetzt, die Flecken sind, soweit sich beurteilen läßt, gleich; die reine Zinklösung hat 20, die Erzlösung 19 ccm Natriumsulfid verbraucht. Man nimmt nun die Färbung des durch die Zinklösung erzeugten Fleckens als Normalfärbung (für den vorliegenden Fall) an und fragt, wieviel Natriumsulfidlösung muß man zu der Erzlösung weiter hinzufügen, damit diese einen entschieden stärkeren Flecken gibt als den vorhandenen Flecken der Zinklösung, und wieviel Sulfidlösung muß man anderseits aus der Erzlösung wegnehmen (wenn dies möglich wäre), damit die Erzlösung alsdann einen entschieden schwächeren Flecken als den vorhandenen Flecken der Zinklösung gibt. Das richtige Volum Sulfid für die Erzlösung wird dann in der Mitte liegen.

Man fügt also zur Erzlösung Bruchteile eines Kubikzentimeters Sulfidlösung z. B. a ccm, so daß der Erzfleck deutlich stärker wird als der Zinkfleck, dann ist also:

Fleck von (19 + a) für Erz stärker als Fleck 20 für Zink.

Da man aber aus der Erzlösung kein Natriumsulfid wegnehmen kann, so setzt man statt dessen zur Zinklösung ein Volum b ccm Sulfid, welches größer ist als a, so daß jetzt der Zinkfleck von (20 + b) ccm stärker wird als der Erzfleck von (19 + a) ccm.

Zieht man nun (rechnerisch) von beiden Volumen b ccm ab, so erhält man für die Zinklösung wieder 20 ccm Sulfid (das angenommene Normalvolum), für die Erzlösung hingegen 19 + a — b, und dieser Wert ist kleiner als 19, weil b $>$ a genommen war. Wäre nun dieses Volum (19 + a — b) ccm Sulfid zur Erzlösung gesetzt worden, so wäre der Fleck entschieden schwächer gewesen als der von 20 ccm bei der Zinklösung.

Man kann also mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das zwischen (19 + a) und (19 + a — b) ccm liegende Volum Sulfidlösung einen Fleck hervorbringen würde, der dem von 20 ccm bei der Zinklösung gleich ist, so daß sich also der Zinkgehalt der titrierten 200 ccm Erzlösung aus den

Volumen 20 und $\frac{(19 + a) + (19 + a - b)}{2} = \left(19 + a - \frac{b}{2}\right)$ berechnen läßt.

In der Regel genügt der Zusatz von 0,1 ccm Sulfidlösung zu den 200 ccm der fertig titrierten Lösungen, um einen deutlichen Fleck auf dem Polkapapier zu erzeugen. Es ist alsdann $a = 0,1$ und $b = 0,2$ ccm, so daß das richtige Volum Sulfidlösung zwischen $(19 + 0,1)$ und $(19 + 0,1 - 0,2)$ oder $(19 - 0,1)$ ccm in der Mitte liegt, mit anderen Worten, der gefundene Wert 19 ccm darf als auf $\pm$ 0,1 ccm genau angenommen werden.

Berechnung. Enthielten die 500 ccm Vergleichs(zink)-lösung Z g Zink, so wurden in den 200 ccm Lösung $\frac{Z\ 200}{500}$ g Zink titriert, die C_{Zink} ccm Sulfidlösung verbrauchten; die 500 ccm Erzlösung enthielten 1,25 g Erz, die titrierten 200 ccm also $\frac{1,25\ .\ 200}{500}$ g Erz und verbrauchten C_{Erz} ccm Sulfid; daher die Proportion:

ccm Sulfid g Zink:

$$C_{Zink} : \frac{Z\ 200}{500} = C_{Erz} : x, \text{ woraus } x = \frac{Z . 200 . C_{Erz}}{500\ C_{Zink}} \text{ g Zink.}$$

Der Prozentgehalt ergibt sich aus der Proportion:

$$\overset{\text{g Erz}}{\frac{1,25 . 200}{500}} : \overset{\text{g Zink}}{\frac{Z\ 200 . C_{Erz}}{500 . C_{Zink}}} = 100 : x, \text{ woraus } x = 100\ Z \frac{C_{Erz}}{C_{Zink}} \text{ \% Zink.}$$

Wenn man den Zinkgehalt des Erzes nur sehr ungenau kannte, so wurden bei dieser ersten Titration von 200 ccm der Zinklösung und 200 ccm Erzlösung wahrscheinlich eine größere Anzahl Proben auf dem Polkapapier gemacht; die eine Endreaktion kann daher viel später als die andere beobachtet worden sein, was für die notwendige Einheitlichkeit des Arbeitens sehr nachteilig ist. Kennt man aber nun den Sulfidverbrauch für beide Lösungen sehr annähernd,

so versetzt man die anderen abgemessenen 200 ccm Zinklösung und Erzlösung sofort mit dem verbrauchten Sulfidvolum minus je 1 ccm, macht die Probe und darf noch keine Reaktionen erhalten. Alsdann gibt man zu jeder der beiden Lösungen weitere 0,5 ccm Sulfid, wonach man bei beiden Tropfen einen Anfang der Reaktion beobachten wird. Fügt man noch 0,5 ccm Sulfid hinzu, und erhält jetzt die bei der ersten Titration notierten Volumzahlen, so waren die ersten richtig; wenn nicht, so verdienen die zuletzt erhaltenen den Vorzug, oder man nimmt das Mittel aus beiden Titrationen. Die Abmachungen zwischen Käufer und Verkäufer lassen meistens 1% Differenz zu, die dann geteilt wird. Natürlich darf der einzelne Chemiker sich mit einer so großen Abweichung zwischen seinen Analysen nicht begnügen.

Welche der beiden Methoden, die deutsche oder die belgische verdient nun den Vorzug? Im Bericht der Kommission von 1909 (s. S. 681), sind die Resultate zusammengestellt, die verschiedene Analytiker erhalten haben, indem sie die beiden Methoden an ganz verschiedenartigen Zinkerzen erprobten. Nimmt man die Durchschnittszahl der nach der gewichtsanalytischen Methode erhaltenenen Zahlen als die genaueste an, so zeigt die Durchschnittszahl aller nach der belgischen Schaffner-Methode gefundenen Werte eine geringere Abweichung als die nach der deutschen Methode erhaltene; der nach der letzten Methode gefundene Wert ist gegenüber dem der Gewichtsanalyse zu hoch. Dabei darf aber nicht verschwiegen werden, daß in den Händen einzelner Analytiker, z. B. Nissensons alle Methoden gleich gute Resultate lieferten. Das Ergebnis der Arbeiten der Kommission wird daher auch schwerlich die Anhänger einer bestimmten Methode, auf die sie eingearbeitet sind, veranlassen, ihre Methode zugunsten einer anderen aufzugeben.

Angesichts der genannten Tatsachen ist es aber wichtig, die Fehlerquellen zu kennen, welche die Methoden gemeinsam haben und die ihnen im besonderen anhaften.

Die hauptsächlichsten Versuchsbedingungen, von denen die Resultate abhängen, sind:

die Zusammensetzung der Lösungen und die Gegenwart der Ammoniumsalze,
die Menge des freien Ammoniaks,
die Temperatur der Lösungen,
die Zeit, während der man den Tropfen auf das Polkapapier einwirken läßt, und endlich
die Beschaffenheit des Papiers selbst.

Der deutschen Methode kann vorgeworfen werden, daß die Lösung des reinen Zinks Salpetersäure (S. 682) und wohl auch deren Reduktionsprodukte enthält, während die Lösung des Erzes keine, oder wenigstens nicht immer, Salpetersäure enthält, dagegen Schwefelsäure, die in der Vergleichslösung nicht enthalten ist. Über die Anwendbarkeit des Broms zur Oxydation des Mangans sind die Ansichten geteilt. Nissenson oxydiert mit Brom (S. 681), das auch von Prost und Hassreidter u. a. vorgezogen wird. Noaillon zieht Wasserstoffsuperoxyd vor, weil die bei der Oxydation entstandenen Hypobromite durch Kochen zerstört werden müßten, was Ammoniakverlust zur Folge hätte (S. 685). Demgegenüber hat Chesneau durch direkte Versuche festgestellt, daß die Hypobromite schon in der Wärme, und nicht erst in der Siedehitze, vollständig zerstört werden. Nach Anwendung von H_2O_2 ergab sich ein größerer Verbrauch an Natriumsulfid. Daß das Präparat keine Phosphorsäure enthalten darf, weil sonst in der ammoniakalischen Lösung Zinkphosphat gefällt wird, ist selbstredend.

Was die Menge von Ammoniumsalzen anlangt, die in der Erzlösung und in der Zinklösung möglichst übereinstimmen sollte, so ist es bei der deutschen Methode infolge der doppelten Fällung des Ferri- etc.-niederschlages (S. 682) unvermeidlich, daß die Erzlösung eine größere Menge davon enthält, als die Vergleichslösung.

Ein Überschuß von Ammoniumsalzen wirkt, ebenso wie ein Überschuß an freiem Ammoniak, beschleunigend auf die Endreaktion; nach der deutschen Methode wird die ammoniakalische Erzlösung zweimal gekocht, die Vergleichslösung

nicht, so daß in der weniger NH_3 enthaltenden Erzlösung die Endreaktion etwas zu spät eintreten muß, was die höheren Resultate erklären würde.

Die höheren Resultate können sich aber auch dadurch erklären, daß infolge der doppelten Fällung des Eisenniederschlages (S. 682) die durch das Ferrihydroxyd der Lösung entzogene Menge Zink geringer ist, als bei der belgischen Methode, die nur einmalige Fällung vorschreibt. Daß der Ferrihydroxydniederschlag Zinkoxyd enthält, ist bekannt, und dieses Zinkoxyd scheint mit dem Ferrihydroxyd verbunden zu sein; denn es läßt sich durch Ammoniak nicht ausziehen. Selbst die doppelte Fällung reicht dazu nicht hin. Die doppelte Fällung des Eisens unterscheidet die deutsche Methode wesentlich von der belgischen, und sie erscheint auch begründet. Allein der dadurch erzielte Gewinn an Genauigkeit wiegt den Nachteil der Umständlichkeit und des Zeitverlustes nach Hassreidters Ansicht nicht auf, ganz abgesehen davon, daß infolge der doppelten Fällung der Gehalt der Erzlösung an Ammoniumsalz und an freiem Ammoniak verschieden wird von dem der Vergleichslösung, wie schon hervorgehoben. Nach Hassreidter läßt sich nun die doppelte Fällung durch ein Compensationsverfahren umgehen, indem man dem durch die Eisenfällung verursachten Zinkverlust dadurch Rechnung trägt, daß man zur Vergleichslösung eine Menge Eisen in Form von Ferrichlorid hinzufügt, die dem Eisengehalt der Erzlösung gleich ist, wodurch die Zinkverluste bei beiden Titrationen gleich werden. Dies erfordert aber wieder die Bestimmung des Eisengehaltes im Erze, eine ebenfalls umständliche Operation. Jedenfalls sollte daher ein Analysenbericht die Art und Weise der Ausführung enthalten.

Der Einfluß der Temperatur wird bei beiden Methoden dadurch ausgeschaltet, daß man die Lösungen über Nacht stehen läßt.

Was der deutschen Methode als ein Nachteil angerechnet wird, ist die Art und Weise, wie die Endreaktionen angestellt werden. Während man bei der belgischen Methode die

Flecken mit der Erzlösung und der Vergleichslösung fast gleichzeitig neben einander auf demselben Stück Polkapapier erzeugt, wodurch die Beurteilung der Farbenintensitäten erleichtert wird, liegen diese Operationen bei der deutschen Methode zeitlich weit auseinander.

Eine Fehlerquelle, die beide Methoden besitzen, ist die Ungleichförmigkeit des Polkapapiers. Nicolardot fand, daß ein Tropfen verdünnter Natriumsulfidlösung auf verschiedenen Stellen, auch der besten Papiere, die Reaktion schneller oder langsamer, stärker oder schwächer gibt. Man muß daher bei der belgischen Methode die beiden Tropfen möglichst nahe zusammenlegen. Man muß sich ferner über die Empfindlichkeit vergewissern, die das Papier gegenüber einer gewissen Menge Natriumsulfid in einer bestimmten Verdünnung zeigt. Nach Nicolardot erscheint eine Einwirkung erst, wenn 0,1 ccm Sulfidlösung (20 g pro Liter, S. 685) in 100 ccm destilliertem Wasser enthalten ist. Was die Reaktion im allgemeinen unbestimmt macht, ist der Umstand, daß die Färbung nicht plötzlich auftritt, sondern ganz allmählich. Verläßt man sich daher auf das erste Wahrnehmen einer Bräunung, so kann, wenn man die Kontrollreaktion nicht zu gleicher Zeit anstellt, die Beleuchtung sich geändert haben, wodurch die zweite Beurteilung anders ausfällt als die erste. Chesneau macht ferner darauf aufmerksam, daß der Zinksulfidniederschlag selbst auf das Papier einwirkt, ohne daß freies Natriumsulfid zugegen ist. Er gibt aber nicht an, wie lange er den reinen Niederschlag auf das Papier hat einwirken lassen. Fände eine solche Einwirkung in der üblichen Zeit von etwa 10 Sekunden statt, während der man den Tropfen der trüben Flüssigkeit auf dem Papier beläßt, so wäre die Schaffnersche Methode im Prinzip falsch; denn man bringt der Zeitersparnis halber immer einen Tropfen der trüben Flüssigkeit auf das Papier.

Die Schaffnersche Methode ist zur Bestimmung des Zinks allgemein adoptiert in Deutschland, Frankreich, England, Belgien, Sardinien. In Amerika wird daneben auch nach der sogenannten Ferrocyankalium-Methode titriert.

Nissenson beschreibt die Methode im Bericht an den VII. Kongreß in London (s. S. 681) kurz wie folgt. Nachdem man die ammoniakalische Zinklösung nach der Schaffnerschen Methode hergestellt hat, verjagt man den Überschuß an Ammoniak durch Kochen, bis Zinkhydroxyd sich auszuscheiden beginnt. Danach fügt man Salzsäure (1 : 2) hinzu und titriert die heiße Lösung unter Umrühren mit einer Lösung von Kaliumferrocyanid, bis ein Tropfen der vom ausgefällten Kaliumzinkferrocyanid, $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, getrübten Flüssigkeit, auf Porzellan gebracht, mit einem Tropfen einer 2prozentigen Lösung von Ammoniummolybdat eine gelbe Färbung (von unbekannter Zusammensetzung) gibt. Die Kaliumferrocyanidlösung enthält 26 g Salz im Liter und wird auf eine reine Zinklösung von bekanntem Gehalt eingestellt. Man löst 0,2 bis 0,25 g Zink in 10 ccm HCl (1 : 2), verdünnt auf 250 ccm, übersättigt mit Ammoniak, kocht den Überschuß fort, bis der Zinkniederschlag erscheint, fügt 15 ccm HCl (1 : 2) hinzu und titriert wie vorhin. Nissenson hält die Methode für gleichwertig mit der Schaffnerschen. Nach den Mittelwerten der der Kommission vorgelegten Analysenresultate gibt die Ferrocyanmethode etwas niedrigere Werte als die Gewichtsbestimmung. Die gewichtsanalytische Methode muß nach wie vor als die Normalmethode bei Schiedsanalysen betrachtet werden.

Ausführliches siehe in den S. 681 zitierten Nissensonschen Bestimmungsmethoden und in A. Classen, Ausgew. Methoden I.

Bestimmung des Zinks nach der Cyanidmethode.

E. Rupp[1]) gründet die Zinktitration auf das Verhalten der Zinklösungen gegen Cyankalium, das ähnlich dem Verhalten der Silberlösungen ist, worauf die Cyanidbestimmung nach Liebig beruht (S. 652). Versetzt man eine Zinksulfatlösung tropfenweise mit Cyankaliumlösung, so fällt weißes Zinkcyanid aus:

1) Chem.-Ztg. 34. 121 (1911).

$$ZnSO_4 + 2\,KCN = \mathbf{Zn(CN)_2} + K_2SO_4,$$
$$Zn^{\cdot\cdot} + 2(CN)' = \mathbf{Zn(CN)_2};$$

der Niederschlag löst sich im Überschuß von Cyankalium unter Bildung von komplexem Kaliumzinkcyanid auf:

$$\mathbf{Zn(CN)_2} + 2\,KCN = K_2\,[Zn(CN)_4].$$
$$\mathbf{Zn(CN)_2} + 2\,(CN)' = [Zn(CN)_4]''.$$

Verfährt man umgekehrt, indem man die Zinklösung zur Cyankaliumlösung tropft, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, weil sich das komplexe Salz im Cyankaliumüberschuß sofort bildet. Wenn aber bei fortgesetztem Zusatz von Zinklösung alles Cyan in den Komplex übergeführt ist, so bewirkt der erste überschüssige Tropfen Zinklösung die Fällung von Zinkcyanid:

$$K_2[Zn(CN)]_4 + ZnSO_4 = 2\,\mathbf{Zn(CN)_2} + K_2SO_4$$
$$[Zn(CN)_4]'' + Zn^{\cdot\cdot} = 2\,\mathbf{Zn(CN)_2}.$$

Auf die letztgenannte Reaktion gründet sich die Titration: man läßt die Zinklösung aus der Bürette in eine Cyankaliumlösung von bekanntem Wirkungswert fließen bis zum Auftreten einer Trübung von Zinkcyanid. Gegen Ende der Operation tritt indes schon eine Trübung auf, die immer langsamer verschwindet, weil die Cyankaliumlösung beständig ärmer an Cyanion wird, so daß die Endreaktion, d. h. das Auftreten der bleibenden Trübung, nicht scharf zu erkennen ist. Diesem Übelstande kann man durch Zusatz einer kleinen Menge eines Ammoniumsalzes abhelfen; in dessen Gegenwart treten keine vorübergehenden Trübungen auf, und die bleibende Trübung läßt sich gegen einen dunkeln Untergrund leicht erkennen. Man verfährt in folgender Weise:

Titerstellung. Als Ursubstanz dient reines krystallisiertes Zinksulfat $ZnSO_4, 7\,H_2O$. Benutzt man, wie der Autor empfiehlt, eine $^1/_2$ n-Cyankaliumlösung $\left(\frac{65,11}{2}\right.$ g KCN im Liter), so sind nach der Gleichung:

$$ZnSO_4,7\,H_2O + 4\,KCN = K_2[Zn(CN)_4] + K_2SO_4 + 7\,H_2O$$

$$287{,}58 \qquad 4.65{,}11$$

$$\frac{287{,}58}{8} \text{ od. } \frac{65{,}37}{8} \text{ g Zn} \quad \frac{65{,}11}{2} \text{ KCN}$$

eine Lösung von 35,947 g $ZnSO_4$, 7 H_2O und eine Lösung von 32,555 g KCN äquivalent. Da aber chemisch reines Cyankalium nicht leicht zu beschaffen ist, so stellt man eine Lösung von gewöhnlichem Cyankalium dar durch Auflösen von etwa 35 g Salz zu einem Liter. Man mißt 20 ccm dieser Lösung ab, fügt 0,3 g Chlorammonium hinzu und titriert mit der reinen Zinksulfatlösung (35,947 g $ZnSO_4$, 7 H_2O oder $\frac{65{,}37}{8}$ g Zn im Liter) bis zum Auftreten einer Trübung. Werden C ccm Zinklösung verbraucht, so enthalten diese $\frac{65{,}37\,C}{8.1000}$ g Zn, und 1 ccm Cyankaliumlösung entspricht $\frac{65{,}37\,C}{8.1000.20}$ g Zn.

Titration. Man bringt 10 oder 20 ccm der Cyankaliumlösung in ein Erlenmeyerkölbchen, fügt etwas Wasser und 0,3 bis 0,5 g Chlorammonium hinzu und läßt die zu untersuchende, säurefreie Zinklösung, die 0,2 bis 0,8% Zink enthält, aus der Bürette unter Umschwenken so lange zufließen, bis eine bleibende Trübung auftritt. Aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Zinklösung und dem vorhin bestimmten Wirkungswert der angewandten Cyankaliumlösung ergibt sich der gesuchte Zinkgehalt.

Die zu untersuchenden Zinklösungen dürfen, wie schon angedeutet, keine freie Säure enthalten, weil der Niederschlag von $K_2[Zn(CN)_4]$ in Säure leicht löslich ist. Enthält eine Zinksulfatlösung freie Schwefelsäure, so neutralisiert man sie nach Zusatz eines Tropfens Methylorange mit Natronlauge. Salzsaure Zinklösungen versetzt man vor der Neutralisation mit 1 g Chlorammonium, um die Hydrolyse zurückzudrängen. Die neutralisierten Lösungen bringt man durch Verdünnen auf den Gehalt von 0,2 bis 0,8% Zink.

Als Ammoniumsalz nimmt man, wie erwähnt, gewöhnlich Chlorammonium; Ammoniumsulfat und -carbonat haben dieselbe Wirkung, aber nicht Ammoniumacetat. Mehr als 0,3 bis 0,5 g NH_4Cl darf unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht zugesetzt werden, sonst fallen die Resultate zu hoch aus.

H. Großmann und L. Hölter[1]) titrieren das Zink ebenfalls mit Cyankalium, benutzen aber als Endreaktion nicht wie bei der vorhergehenden Methode das Auftreten der Zinkcyanidfällung, sondern das Verschwinden eines Niederschlages von Silberjodid, ähnlich wie bei der Nickeltitration nach Moore (S. 666). Zwei Versuchsbedingungen sind für das Gelingen von Wichtigkeit: die Zinklösung muß neutral sein, und es muß reines Cyankalium benutzt werden, weil die Trübung von Jodsilber in alkalischer Lösung beim Titrieren mit Cyankalium zu früh verschwindet; ferner muß, wie bei der vorhergehenden Methode, eine geringe Menge Chlorammonium zur neutralen Zinklösung hinzugefügt werden, weil ohne diesen Zusatz die Trübung zu spät verschwindet. Die Ausführung der Methode ergibt sich am einfachsten aus einem von den Autoren angeführten Zahlenbeispiel.

Die neutrale Lösung eines Zinksalzes (Zinkkaliumsulfat $ZnSO_4$, K_2SO_4, 6 H_2O mit 14,65% Zn), die 0,42 g Zn enthielt, wurde mit 2 bis 5 ccm Chlorammonium (250 g NH_4Cl im Liter) versetzt, 1 ccm 20 prozentige Jodkaliumlösung und 0,5 bis 1 ccm Silbernitrat (5,85 g $AgNO_3$ im Liter) hinzugefügt. Die Lösung wurde mit einer Cyankaliumlösung (s. weiter unten) titriert, bis die Trübung von AgJ gerade verschwand; wobei gegen Ende der Titration vor jedem neuen Zusatz von KCN ungefähr $^1/_4$ Minute lang kräftig geschüttelt wurde.

Zur Bestimmung des Wirkungswertes der Cyankaliumlösung wurden 10 ccm davon mit $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-lösung nach S. 652 titriert, wobei 11 ccm Silberlösung verbraucht wurden.

Nach der Gleichung:

1) Chem.-Ztg. **34**, 181 (1910).

$$
\begin{array}{ll}
AgNO_3 + & 2\,KCN = K[Ag(CN)_2] + KNO_3 \\
n\ 169{,}89 & 2\ .\ 65{,}11 \\
{}^1/_{10}\,n\ 16{,}989 & 2\ .\ 6{,}511 \\
1\ ccm & 2\ .\ 0{,}006511
\end{array}
$$

entspricht 1 ccm ${}^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ 2 . 0,006511 g KCN, 11 ccm Silberlösung entsprechen also 2 . 0,006511 . 11 g KCN, die in den angewandten 10 ccm Cyankalium enthalten sind. 1 ccm Cyankalium enthält also $\frac{2 . 0{,}006511 . 11}{10}$ g KCN.

Hieraus ergibt sich der Zinktiter der Cyankaliumlösung mit Hilfe der Gleichung S. 695. $\frac{65{,}11}{2}$ g KCN entsprechen nach dieser Gleichung $\frac{65{,}37}{8}$ g Zn; daher die Proportion:

$$
\begin{array}{ccc}
g\ KCN & & g\ Zn \\
\frac{65{,}11}{2} & : & \frac{65{,}37}{8} = \frac{2 . 0{,}006511 . 11}{10} : x,\ \text{woraus}
\end{array}
$$

$$x = 0{,}003595\ g\ Zn.$$

Von dem bei der Titration der Zinklösung verbrauchten Volum Cyankaliumlösung wird das dem zugesetzten Silbernitrat entsprechende Volum abgezogen (vgl. S. 670); die Differenz, mit dem vorhin berechneten Faktor multipliziert, ergibt das in der titrierten Zinklösung enthaltene Zinkgewicht.

Über die Anwendung dieser und der vorhergehenden Methode auf die Analyse von Zinkerzen liegen noch keine Angaben vor.

Bestimmung der Härte des Wassers (Hydrotimetrie).

Schüttelt man destilliertes Wasser auf Zusatz einer Spur Seifenlösung, so bildet sich ein dichter, zarter Schaum, der längere Zeit bestehen bleibt, aber kein Niederschlag und keine Trübung; denn die Lösung des fettsauren Alkalis (der Seife) ist ja nur verdünnt worden. Enthält das Wasser aber ein gelöstes Calciumsalz, z. B. Chlorcalcium, so entsteht bei geringen Mengen eine milchige Trübung, bei größeren

Mengen ein Niederschlag, weil infolge der Umsetzung zwischen dem Calciumsalz und dem fettsauren Alkali sich fettsaures Alkali (Kalkseife) bildet, welches unlöslich ist; beim Schütteln entsteht daher kein bleibender Schaum. Fügt man nach und nach mehr Seifenlösung hinzu und schüttelt nach jedem Zusatz, so bildet sich schließlich wieder eine bleibende Schaumschicht; alsdann ist alles Calcium in fettsaures Salz umgewandelt und ein geringer Überschuß von Seife vorhanden. Ähnlich wie die Calciumsalze wirken Magnesiumsalze, und man nennt ein Wasser, welches das genannte Verhalten gegen Seife zeigt, hartes, im Gegensatz zu weichem Wasser, welches zur Schaumbildung nur eine geringe Menge Seife verbraucht.

Der erste Vorschlag, dieses Verhalten zur Messung der „Härte" des Wassers zu benutzen, rührt von Th. Clark her (1847). Das Prinzip der Methode besteht in folgendem. Man setzt zu einem bestimmten Volum Wasser, das eine bekannte Menge eines Calciumsalzes enthält, Seifenlösung aus einer Bürette, so lange, bis nach dem Schütteln ein bleibender Schaum entsteht; aus dem verbrauchten Volum Seifenlösung und dem bekannten Gewicht Calciumsalz ergibt sich die Menge Calciumsalz, die durch 1 ccm Seifenlösung gefällt wird, so daß man in dem gleichen Volum eines Wassers mit unbekanntem Calciumgehalt diesen Gehalt mittels der Seifenlösung bestimmen kann.

Da nun aber, wie schon erwähnt, Magnesiumsalze dasselbe Verhalten zeigen wie Calciumsalze und beide Arten Salze in den natürlichen Wassern gewöhnlich zusammen vorkommen, so mußte von der Bestimmung der absoluten Menge der Salze abgesehen werden, und es wurde als Maßeinheit der Härtegrad eingeführt. Eine gemeinsame Maßeinheit für die beiden Salzarten anzuwenden, ist deshalb möglich, weil äquivalente Mengen beider die gleiche Menge Seife zersetzen; so verbrauchen z. B. 111,01 Gewichtsteile (Mol.-Gew. von) $CaCl_2$ dieselbe Menge Seife bis zur Schaumbildung, wie 95,24 Gewichtsteile (Mol.-Gew. von) $MgCl_2$.

Die erste Frage ist: was versteht man unter einem Härte-

grad? Über diese Größe hat aber leider von Anfang an bis heute keine Einheitlichkeit geherrscht. Der von Clark eingeführte, noch heute geltende englische Grad bedeutet 1 Gewichtsteil $CaCO_3$ in 70 000 Gewichtsteilen Wasser (1 grain $CaCO_3$ in 1 gallon oder 70 000 grains Wasser); der von Boutron und F. Boudet[1]) eingeführte französische Härtegrad bedeutet 1 Gewichtsteil $CaCO_3$ in 100 000 Gewichtsteilen, und der deutsche Grad 1 Gewichtsteil CaO in 100 000 Gewichtsteilen Wasser.

Um n deutsche Grade in französische umzuwandeln, setzt man die Proportion an:

$$\begin{matrix} \text{g CaO} & & \text{g } CaCO_3 \\ 56{,}09 & : & 100{,}09 = n : x, \text{ woraus } x = 1{,}784\, n, \end{matrix}$$

d. h. man wandelt deutsche Härtegrade in französische um durch Multiplikation mit 1,78.

Zur Umwandlung von n deutschen Graden in englische dient die Proportion:

$$\underset{\text{Teilen Wasser}}{\overset{\text{in}}{100\,000}} : \overset{\text{sind}}{(\text{n Teile CaO oder})} \underset{\text{Teile } CaCO_3}{1{,}78\, n} = 70000 : x,$$

$$\text{woraus } x = 1{,}78 \cdot 0{,}7\, n = 1{,}25\, n,$$

d. h. man wandelt deutsche Härtegrade in englische um durch Multiplikation mit 1,25.

Folgende Tabelle erleichtert eine beliebige Umwandlung:

deutsche		französische		englische Härtegrade
1	=	1,78	=	1,25
0,56	=	1	=	0,7
0,8	=	1,43	=	1

Die nächste Frage ist: welches ist die Ursubstanz zur Einstellung der ‚Seifenlösung? Nach dem, was oben über die gleiche Wirkung äquivalenter Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen gesagt wurde, muß es gleichgültig sein, ob man von einer Lösung ausgeht, die z. B. 111,01 g $CaCl_2$ oder aber 95,24 g $MgCl_2$ in einem gewissen Volum enthält. Nun legt man aber, wie erwähnt, den Graden Werte zugrunde,

1) Comptes rendus 40, 679 (1855).

die sich auf Calciumverbindungen beziehen, weil diese meist in größerer Menge im Wasser vorkommen, als Magnesiumsalze. Man könnte also, da Chlorcalcium sich zum Wägen nicht eignet, die äquivalente Menge von reinem $CaO (= 56,09)$ oder von $CaCO_3 (= 100,09)$ abwägen, in Salzsäure lösen und das durch Abdampfen zur Trockne von Salzsäure befreite $CaCl_2$ als Ursubstanz in Wasser lösen. Die Äquivalenz gilt indes auch für Baryumverbindungen; deshalb benutzt man allgemein das leicht rein zu erhaltende krystallisierte Chlorbaryum, $BaCl_2 + 2 H_2O$, $(= 244,33)$ als Ursubstanz. Nun unterscheidet sich aber die Reaktion zwischen Seifenlösung und den Lösungen der Salze alkalischer Erden in wichtigen Punkten von den Reaktionen, auf die andere Titriermethoden gegründet sind. Versetzt man nämlich ein Volum Wasser, welches 1 mg CaO (in Form irgend einer Calciumverbindung enthält) mit verdünnter Seifenlösung bis zum Auftreten des bleibenden Schaumes und verbraucht dazu C ccm Seifenlösung, so verbrauchen n mg CaO in demselben Volum Wasser nicht n C ccm Seifenlösung, sondern ein geringeres Volum. Das verbrauchte Volum Seifenlösung ist also dem Calciumgehalt nicht proportional; dieser Umstand macht den Gebrauch einer Tabelle nötig (s. weiter unten).

Tiemann-Gärtner erklären diese Unregelmäßigkeit durch die Annahme, daß sich in verdünnten Calciumlösungen Doppelverbindungen zwischen dem gefällten fettsauren Alkali und einem Überschuß von Seife bilden, in konzentrierten Lösungen soll die größere Menge des entstehenden löslichen Alkalisalzes die Bildung der Doppelverbindung verhindern, so daß die geringste Menge überschüssiger Seife sofort zur Schaumbildung verwandt wird. Übersteigt aber der Calciumgehalt eine gewisse Grenze, so tritt eine neue Unregelmäßigkeit auf, die Schaumbildung wird alsdann ganz unsicher selbst bei großem Überschuß von Seife. Diesen Übelstand vermeidet man leicht dadurch, daß man durch einen Vorversuch den Härtegrad annähernd ermittelt und das harte Wasser alsdann mit einer entsprechenden Menge destillierten Wassers vermischt.

Von den vielen vorgeschlagenen Ausführungsarten sind hauptsächlich zwei in allgemeinem Gebrauch, die deutsche nach A. Faißt und C. Knauß[1]) und die schon genannte französische Methode nach Boutron und Boudet.

Härtebestimmung nach Faißt und Knauß.

Bedeutet, nach der deutschen Definition, 1 Härtegrad 1 g CaO in 100 000 ccm Wasser, so findet man, daß die erwähnte Unsicherheit in der Schaumbildung eintritt, wenn das Wasser mehr als 12 Härtegrade besitzt, wenn also in 100 ccm Wasser mehr als 12 mg CaO enthalten sind. Die Stärke der Seifenlösung wird so bemessen, daß 45 ccm davon in 100 ccm Wasser mit 12 mg CaO (oder der äquivalenten Menge MgO) die Schaumreaktion hervorbringen. Da nun, wie oben ausgeführt, Chlorbaryum zweckmäßig als Ursubstanz genommen wird, so ergibt die Proportion:

g CaO g $BaCl_2, 2\,H_2O$
56,09 : 244,33 = 0,012 : x; woraus x = 0,0523,

daß 0,523 g krystallisiertes Chlorbaryum zu einem Liter gelöst die Urtiterlösung bilden.

Zur Herstellung der Seifenlösung muß reines fettsaures Alkali genommen werden; da die Seifen des Handels meist noch freies Alkali enthalten, so stellt man sich reine Seife selbst dar, indem man 150 g Bleipflaster (Emplastrum Lithargyri simplex der Apotheken) in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 g Kaliumcarbonat bis zur gleichförmigen Masse verreibt. Die Masse wird mit starkem Alkohol ausgezogen, die Lösung, die nur fettsaures Alkali enthält, vom Bleicarbonat und überschüssigen Kaliumcarbonat abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und die Seife im Wasserbade möglichst von Wasser befreit. Von dieser Seife löst man 20 Teile in 1000 Teilen Alkohol von 56 Volumprozent; ist der Alkohol viel stärker, so schäumt die Seife nicht.

Zur Titerstellung der Seifenlösung bringt man 100 ccm

1) Chem.-pharmaz. Zentralbl. 23, 513 (1852).

der obigen Chlorbaryumlösung in einen mit Glasstöpsel versehenen Zylinder und läßt aus der Bürette so lange von der Seifenlösung zufließen, bis nach kräftigem Schütteln (etwa 20 mal) ein dichter, zarter Schaum entsteht, der sich mindestens 5 Minuten lang auf der Oberfläche der Flüssigkeit fast unverändert erhält. Von einer richtigen Seifenlösung müßte man, wie oben angegeben, $n = 45$ ccm verbrauchen; man verbraucht aber weniger, weil die Lösung zu stark ist, und findet aus der Gleichung $n + x = 45$, daß noch $x = (45 - n)$ ccm Alkohol (56 Vol.%) zu je n ccm hinzugefügt werden müssen, um eine Seifenlösung von der gewünschten Stärke zu erhalten. Man stellt noch einen Kontrollversuch an, korrigiert die Stärke, wenn nötig, durch Zusatz von Alkohol oder von der starken Seifenlösung und erhält schließlich eine Lösung, von der 45 ccm in 100 ccm Wasser 12 Härtegrade anzeigen.

Ausführung der Gesamthärtebestimmung. Bei einem Wasser von ganz unbekanntem Härtegrad muß man, wie oben ausgeführt, einen Vorversuch machen. Man bringt 100 ccm Wasser in den Stöpselzylinder, läßt die Seifenlösung ziemlich schnell zufließen und prüft von Zeit zu Zeit durch Schütteln, ob sich der bleibende Schaum bildet. Werden mehr als 45 ccm Seifenlösung verbraucht, ist das Wasser also zu hart, so macht man einen neuen Versuch mit 10 oder 25 oder 50 ccm Wasser (der Zylinder besitzt eine entsprechende Einteilung), die man mit destilliertem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Zu dem endgültigen Versuch nimmt man die größtmögliche Menge Wasser, setzt die aus dem Vorversuch bekannte Menge Seifenlösung auf einmal hinzu und titriert schließlich vorsichtig weiter, bis sich die charakteristische Schaumschicht, etwa 0,5 ccm hoch, bildet und wenigstens 5 Minuten erhält.

Ob das Wasser unverdünnt angewandt werden kann, erkennt man nach einiger Übung schnell in folgender Weise. Man versetzt 20 ccm Wasser in einem Reagierzylinder mit etwa 6 ccm Seifenlösung und schüttelt kräftig um. Ensteht hierbei keine Fällung, sondern nur eine opalisierende Trübung

und gleichzeitig der bleibende zarte Schaum, so zeigt dieses an, daß 100 ccm Wasser nicht mehr als 30 ccm Seifenlösung verbrauchen, und man kann sofort den Versuch mit 100 ccm Wasser ausführen.

Berechnung. Hierzu dient nach S. 701 die nachstehende von Faißt und Knauß aufgestellte empirische Tabelle, mit deren Hilfe aus den verbrauchten Kubikzentimeter Seifenlösung die Härtegrade bestimmt werden.

Tabelle der Härtegrade von Faißt und Knauß.

Von 100 ccm Wasser verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad	1 ccm Seifenlösung entspricht den hierunter stehenden Bruchteilen eines Härtegrades
3,4	0,5	0,25
5,4	1,0	
7,4	1,5	
9,4	2,0	
11,3	2,5	0,26
13,2	3,0	
15,1	3,5	
17,0	4,0	
18,9	4,5	
20,8	5,0	
22,6	5,5	0,28
24,4	6,0	
26,2	6,5	
28,0	7,0	
29,8	7,5	
31,6	8,0	
33,3	8,5	0,29
35,0	9,0	
36,7	9,5	
38,4	10,0	
40,1	10,5	
41,8	11,0	
43,4	11,5	0,31
45,0	12,0	

Die Tabelle zeigt, daß, wie oben erwähnt, der Seifenverbrauch den Härtegraden nicht proportional ist. Findet

man das verbrauchte Seifenvolum in der ersten Kolonne, so gibt die zweite Kolonne ohne weiteres den Härtegrad. Liegt das Volum zwischen zwei Zahlen der ersten Kolonne, so berechnet man die Differenz zwischen der an der Bürette abgelesenen Zahl und der nächst niederen (oder nächst höheren) Zahl der ersten Kolonne, multipliziert die Differenz mit der zugehörigen Zahl der dritten Kolonne und addiert das Produkt zu der entsprechenden nächst niederen Zahl (oder subtrahiert es von der nächst höheren Zahl) der zweiten Kolonne, wie das hier folgende Beispiel erläutert.

Beim Versuch werden verbraucht 32 ccm Seifenlösung; diese Zahl liegt zwischen 31,6 (= 8,0°) und 33,3 (= 8,5°) der ersten Kolonne. Daher: $32 - 31{,}6 = 0{,}4$; $0{,}4 \times 0{,}28 = 0{,}112$; $8{,}0 + 0{,}1 = 8{,}1$ Grad; oder $33{,}3 - 32 = 1{,}3$; $1{,}3 \times 0{,}29 = 0{,}377$; $8{,}5 - 0{,}38 = 8{,}1$ Grad. Genauere Rechnung hat keinen Zweck.

Hatte man nur 50, 25 oder 10 ccm Wasser angewandt und auf 100 ccm verdünnt, so muß der gefundene Härtegrad noch mit $\frac{100}{50}$, $\frac{100}{25}$ oder $\frac{100}{10}$ multipliziert werden.

Auf gleiche Bedingungen bei der Titerstellung und bei der Ausführung ist, wie immer, zu achten. Namentlich muß auf annähernde Gleichheit der Temperatur (nur Zimmertemperatur) geachtet werden; auch sollen die Schüttelbewegungen möglichst gleich stark und in gleicher Anzahl (etwa 20 mal) ausgeführt werden. Es empfiehlt sich auch, einen Versuch mit dem destillierten Wasser zu machen und das von dem zuzusetzenden Volum dieses Wassers verbrauchte Seifenvolum in Rechnung zu ziehen.

Bestimmung der bleibenden (permanenten) und der vorübergehenden (temporären) Härte. Die durch Titration des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur gefundene Härte wird als Gesamthärte bezeichnet und bedeutet nach S. 699 das in 100 000 g (oder ccm) Wasser enthaltene Gewicht aller härtebildenden Substanzen (Ca-Mg-salze) ausgedrückt in Gramm CaO. Ob diese beiden Basen als Bicarbonate

(Hydrocarbonate), Chloride, Sulfate oder Nitrate gelöst sind, bleibt dabei unbestimmt. Kocht man aber das Wasser längere Zeit, und ersetzt das verdampfte durch destilliertes Wasser, so werden die Hydrocarbonate zersetzt, Kohlendioxyd entweicht, und die normalen Carbonate von Ca und Mg fallen aus, wodurch die Härte abnimmt. Wenn man danach das erkaltete Wasser durch Zusatz von destilliertem wieder auf das ursprüngliche Volum bringt, filtriert und das Filtrat mit Seifenlösung titriert, so erhält man die bleibende oder permanente Härte. Die Differenz zwischen der Gesamthärte und der bleibenden Härte nennt man die vorübergehende oder temporäre Härte, die also annähernd den Gehalt an Calcium- und Magnesiumhydrocarbonat, ausgedrückt in g CaO, bedeutet. Die bleibende Härte entspricht hauptsächlich dem Gipsgehalt des Wassers (Genaueres hierüber s. weiter unten).

Zur Ausführung erhitzt man 300 oder 500 ccm Wasser in einem Kolben aus Jenaglas von etwa 1 Liter Inhalt wenigstens eine halbe Stunde lang zum Sieden und ersetzt das verdampfte Wasser häufig durch destilliertes, um eine Ausscheidung von Calciumsulfat zu verhindern. Nach dem Erkalten bringt man das Wasser durch Zusatz von destilliertem Wasser in einem Meßkolben oder Meßcylinder wieder auf das ursprüngliche Volum, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in 100 ccm Filtrat die Härte nach S. 702.

Das Resultat bedeutet die bleibende, die Differenz zwischen dieser und der Gesamthärte die vorübergehende Härte.

Härtebestimmung nach Boutron und Boudet.

Der Hauptunterschied zwischen diesem und dem deutschen Verfahren besteht darin, daß man bei dem französischen Verfahren keiner Tabelle bedarf, sondern die Härtegrade an der Bürette abliest. Es stände natürlich nichts im Wege, für das Arbeiten nach der deutschen Methode der Bürette eine empirische Einteilung nach der S. 703 angeführten Tabelle zugeben. Aber bei der französischen Methode kommt noch hinzu,

daß die Grade dem verbrauchten Seifenvolum proportional sind, und dies wird durch Anwendung einer konzentrierteren Seifenlösung erreicht. Man löst von der S. 701 beschriebenen Seife etwa 10 g in 260 ccm Alkohol von 56 Volumprozent, filtriert heiß und läßt erkalten. Die Einstellung dieser Lösung s. weiter unten.

Die S. 701 erwähnte Unsicherheit, die bei der Endreaktion beobachtet wird, wenn das Wasser mehr als 12 deutsche Härtegrade ($= 12 \cdot 1,78 = 21,4$ französischen Graden, nach Tabelle S. 699) besitzt, zeigt sich auch bei dieser Methode, wenn auch nicht so stark.

Die ganz empirischen Verhältnisse für das anzuwendende Wasservolum und die Einteilung der Bürette sind nun so gewählt, daß zur Hervorbringung des Schaumes in 40 ccm Wasser, welches 22 französische Härtegrade besitzt, genau 22 Teilstriche an der Bürette abgelesen werden. Man hat also zunächst zu berechnen, wieviel g ($BaCl_2$, $2H_2O$) muß 1 Liter Lösung enthalten, um 22 französische Grade zu zeigen? 1 Grad entspricht 1 g $CaCO_3$ (= 100,09) in 100 000 ccm Wasser, 22 Grade entsprechen also 22 g $CaCO_3$ in 100 000 oder 0,22 g $CaCO_3$ in 1000 ccm. Nach der Proportion:

$$\begin{array}{ll} CaCO_3 & BaCl_2,\ 2\,H_2O \\ 100{,}09 : & 244{,}33 \quad = 0{,}22 : x, \quad \text{woraus } x = 0{,}537 \end{array}$$

ergibt sich, daß 0,537 g $BaCl_2$, $2\,H_2O$ zu 1 Liter gelöst werden müssen, um eine Lösung von 22 Härtegraden zu erhalten.

Handelt es sich um Herstellung und Einteilung einer Spezialbürette, so ist die Wahl ihrer Dimensionen zunächst an die (willkürliche) Bedingung geknüpft: zur Erzeugung des Schaumes in 40 ccm der Chlorbaryumlösung soll der größte Teil des Inhalts der Bürette verbraucht werden, und das verbrauchte Volum ist in 22 gleiche Teile zu teilen, so daß jeder Teilstrich einem Härtegrad entspricht. Hierzu kommt die weitere Bedingung: da die Seifenlösung ziemlich konzentriert sein muß (s. oben), so muß der Inhalt der Bürette klein sein; dieser beträgt auch nur wenige Kubikzentimeter, und die Röhre hat den Durchmesser etwa eines Bleistiftes.

Gesetzt, die Bürette von der Form der alten sogenannten englischen Bürette (Fig. 46) ist gegeben. Man füllt sie mit der Seifenlösung bis zu dem obersten, ringsum gezogenen Teilstrich, füllt 40 ccm der Chlorbaryumlösung in ein zylindrisches Stöpselfläschchen von etwa 80 ccm Inhalt, das mit ringsum laufenden Teilstrichen für 40, 20 und 10 ccm versehen ist, und tropft die Seifenlösung hinzu, bis nach dem Schütteln der charakteristische Schaum bestehen bleibt. Das verbrauchte Volum Seifenlösung würde 22 Härtegraden entsprechen, wenn die Seife nur von dem Chlorbaryum verbraucht worden wäre. Da man aber mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen kann, daß die 40 ccm Lösungswasser für sich (ohne das Chlorbaryum) einen Härtegrad besitzen, so muß das verbrauchte Volum nicht in 22, sondern in 23 gleiche Teile geteilt werden, der Nullpunkt wird aber nicht am obersten, sondern am nächsten Teilstrich angebracht. Bis zu dem obersten, nicht mit einer Zahl versehenen Teilstrich wird die Bürette beim Gebrauch mit Seifenlösung gefüllt. Liest man nun bei einem Versuch z. B. die Zahl 15 ab, so zeigt diese die wirklichen Härtegrade des Wassers an, während man 16 Teile Lösung tatsächlich verbraucht hat; der oberste, über 0 gelegene, kommt aber nicht in Rechnung, weil er vom reinen Wasser verbraucht worden wäre.

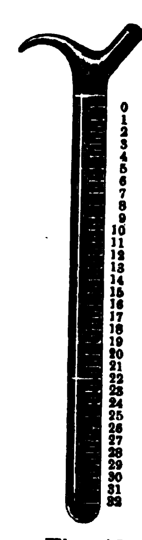


Fig. 46.

Während bei der deutschen Methode das Wasser verdünnt werden muß, wenn es über 12 deutsche Härtegrade zeigt, kann man nach dem französischen Verfahren ein Wasser direkt (unverdünnt) titrieren, welches etwas mehr als 22 französische (entsprechend annähernd 12 deutschen) Grade besitzt; deshalb ist die Einteilung der Bürette noch bis etwa zum Teilstrich 30 nach unten fortgesetzt. Ein härteres Wasser muß jedoch verdünnt werden; hierzu sind die Teilvolume auf der Schüttelflasche angebracht.

Die vorstehenden Ausführungen waren zum Verständnis

der eigentümlichen Einteilung der Bürette nötig. Besitzt man die fertige Bürette, die gewöhnlich neben der Schüttelflasche und einer Vorratsflasche für Seifenlösung in einem Etui aufbewahrt wird, so kommt es nur darauf an, die nach den obigen Angaben hergestellte, zu konzentrierte Seifenlösung auf die Chlorbaryumlösung einzustellen. Hierzu verfährt man unter Anwendung von 40 ccm Chlorbaryumlösung ähnlich wie S. 702. beschrieben. Gesetzt, es wurden 12 anstatt 22 Grad an der Bürette abgelesen. Ein dem verbrauchten gleiches Volum muß also noch mit 22 — 12 = 10 ccm Alkohol von 56 Volumprozent verdünnt werden. Das verbrauchte Volum Seifenlösung betrug aber in Wirklichkeit 13; daher ergibt sich aus der Proportion:

$$13 : \underset{\text{ccm Alkohol}}{10} = 1000 : x, \text{ woraus } x = 769,$$

daß 1 Liter der Seifenlösung mit 769 ccm Alkohol verdünnt werden muß.

Bilden sich in der Seifenlösung im Winter Flocken, so stellt man die verschlossene Vorratsflasche in warmes Wasser, bis die Lösung wieder klar ist.

Um beim Arbeiten ein Erwärmen der Seifenlösung in der Bürette zu vermeiden, darf man die Röhre nur oberhalb der Flüssigkeit festhalten. Durch Auflegen des Zeigefingers auf die Eingußöffnung läßt sich der Ausfluß leicht regeln. G. Buchner[1]) fand, daß die Schaumschicht etwa 5 Minuten bestehen bleibt, wenn die Temperatur des Wassers nicht höher ist als 15°; bei 25° vergeht der Schaum schon nach einer Minute, eine Beobachtung, die beim Arbeiten im Hochsommer zu berücksichtigen ist.

Die französische Methode ist wegen ihrer Einfachheit, wegen des geringen Verbrauchs von Seifenlösung und der bequemen Form des Apparates schon von H. Trommsdorff und auch in neuerer Zeit von verschiedenen deutschen Fachleuten wieder empfohlen worden.

---

1) Chem.-Ztg. 16, 1954 (1892).

Beide Ausführungsarten der Härtebestimmung sind nicht anwendbar, wenn das Wasser größere Mengen von Ferrohydrocarbonat enthält, was aber nur bei Grundwasser vorkommt. Solche Wasser braucht man indes nur mit Luft zu schütteln, um den schädlichen Eisengehalt durch Fällen zu entfernen. Organische Stoffe können je nach ihrer Menge den wirklichen Härtegrad um 3 bis 4° herunterdrücken). Auf Torfwasser ist daher die Seifenmethode nicht anwendbar. Eine Störung der Endreaktion verursachen größere Mengen von Magnesiumsalzen, insofern sie Anlaß zur Bildung von Häutchen und Krusten an der Oberfläche der Flüssigkeit geben, welche die Entstehung des Schaumes verhindern. Diese Krusten bestehen nach Kuwaldin aus fettsaurem Magnesium, das sich infolge seines geringen spezifischen Gewichtes an der Oberfläche ansammelt und die vollständige Zersetzung der noch vorhandenen Calciumsalze beeinträchtigt. Ein solches Wasser muß in verdünntem Zustande titriert werden. Es ist darüber gestritten worden, ob die Magnesiumsalze den Calciumsalzen bei der Seifenmethode streng äquivalent sind oder nicht. Die Frage ist von untergeordneter Bedeutung; denn bei dem meist geringen Gehalt an Magnesiumsalzen fällt eine verschiedene Äquivalenz nicht ins Gewicht, und wenn bei großem Gehalt starke Verdünnung notwendig wird, so sind die daher rührenden Fehler jedenfalls größer als die durch einen geringen Unterschied in der Äquivalenz verursachten. Das Vorkommen und die Bestimmung von Magnesiumsalzen hat aber in letzter Zeit für die Reinigung des Kesselspeisewassers große Bedeutung erlangt, wie weiter unten ausgeführt wird.

Es mag noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß Wasser, welches durch Zusatz von Kalkwasser, Soda usw. enthärtet wurde, nach einiger Zeit wieder einen größeren Härtegrad annimmt, wenn es mit dem Niederschlage in Berührung bleibt [1]).

---

1) E. L. Neugebauer, Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 103, 179.



Seitdem die Verfahren zur Reinigung des Kesselspeisewassers größere Bedeutung erlangt haben, verlangt man von der Härtebestimmung Zahlen, die in gewisse Formeln eingesetzt, sofort die Menge der Reagenzien angeben, durch deren Zusatz das Wasser die für den Zweck notwendige Zusammensetzung erhält. Die Seifenmethode erweist sich hierzu als zu ungenau. Die einzige exakte Methode besteht darin, Kalk und Magnesia gewichtsanalytisch zu bestimmen. Da nach der deutschen Bezeichnung 1 g CaO in 100 000 ccm, oder 0,01 g CaO in 1000 cm einen Härtegrad bedeutet, so hat man für je 0,01 g CaO im Liter einen Grad zu rechnen. Das Gewicht der Magnesia muß in das äquivalente Gewicht CaO umgerechnet werden nach der Proportion:

$$\begin{array}{ccc} MgO & & CaO \\ 40{,}32 & : & 56{,}09 = 1 : x, \text{ woraus } x = 1{,}39, \end{array}$$

und man hat daher für je 0,01 g MgO rund 1,4 Grad zu rechnen. Die Summe der beiden so erhaltenen Gradzahlen gibt die Gesamthärte.

Es sind indessen auch verschiedene volumetrische Methoden in Gebrauch, nach denen sich die Härte schneller als nach der gewichtsanalytischen und genauer als nach der Seifenmethode bestimmen läßt. Die größte Verbreitung hat wohl das von Wartha angegebene Verfahren, das nach J. Pfeifer[1]) in folgender Weise ausgeführt wird.

Härtebestimmung nach Wartha.

100 ccm Wasser werden mit Alizarin als Indicator versetzt und kochend mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure titriert, bis die zwiebelrote Farbe auf gelb umschlägt und auch nach anhaltendem Kochen nicht wiederkehrt.

Was hierbei titriert wird, ist die Summe von CaO und MgO, die im Wasser als Hydrocarbonate vorhanden waren; denn die sonstigen Verbindungen verbrauchen keine Salzsäure. Das von Wartha als Indicator empfohlene Alizarin (0,5 g Alizarin in 100 ccm Alkohol) wird von Basen rot, von

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 198 (1902).

Säuren gelb gefärbt; die zu titrierende Lösung muß gekocht werden, weil der Indicator (ähnlich wie Lackmus und Phenolphthalein) gegen freie Kohlensäure empfindlich ist. Man muß sich durch einen Versuch davon überzeugen, daß das zum Kochen dienende Glas- oder Porzellangerät kein Alkali an Wasser abgibt, und wenn dies der Fall ist, eine Platin- oder Nickelschale benutzen. Nach G. Lunge kann man das Kochen ganz umgehen, wenn man die 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 2 bis 3 Tropfen wässeriger Methylorangelösung (1 : 1000) versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur bis zur rötlichen Färbung titriert.

$$1 \text{ ccm } {}^1/_{10} \text{ n-HCl entspricht } \frac{56{,}09}{2 \,.\, 10 \,.\, 1000} = 0{,}0028 \text{ g CaO}$$

oder $\frac{100{,}09}{2.10.1000}$ g = 0,005 g $CaCO_3$. Ein Wasser, das in 100 ccm 0,0028 g CaO oder 0,005 g $CaCO_3$ enthält, enthält in 100 000 ccm 2,8 g CaO oder 5 g $CaCO_3$. Jedes Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n-HCl entspricht also 2,8 deutschen oder 5 französischen Graden. Lunge hält es mit Recht für unzweckmäßig, die verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n-HCl als Warthasche Grade zu bezeichnen, da schon ohnehin genug Verwirrung in der Gradbezeichnung herrscht.

Wartha nennt die durch seine Grade gemessene Eigenschaft des Wassers die „Alkalinität" des Wassers; diese Bezeichnung kann ebenfalls zu falschen Vorstellungen Anlaß geben. Wie oben gezeigt, werden durch die Titration nur die Hydrocarbonate gemessen, also das, was man gewöhnlich unter „temporärer Härte" versteht (s. S. 705), so daß unter den Versuchsbedingungen jedes Kubikzentimeter verbrauchter Säure 2,8 deutsche Grade temporäre Härte bedeutet. Die beschriebene Titration nach Wartha ergibt also die temporäre Härte des Wassers.

Zur Bestimmung der Gesamthärte versetzt man das vorhin titrierte Wasser, das also in der Hauptsache nur Chloride (ursprünglich vorhandene und durch die Titration entstandene) sowie Sulfate enthält, mit einem gemessenen

Volum V ccm einer Lösung, bestehend aus gleichen Teilen $^1/_{10}$ n-Natronlauge und $^1/_{10}$ n-Sodalösung, im Überschuß, kocht einige Minuten lang, kühlt ab und bringt das Volum auf 200 ccm. In 100 ccm der durch ein trockenes Filter filtrierten Lösung titriert man unter Zusatz von Methylorange das überschüssige Alkali mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure, wovon C′ ccm verbraucht werden. Verbrauchen bei einem besonderen Versuch V ccm des $NaOH-Na_2CO_3$-gemisches C ccm $^1/_{10}$ n-Salzsäure, so sind (C — 2 C′) ccm des Laugengemisches verbraucht worden zur Umsetzung des gesamten Calcium- und Magnesiumgehaltes der 100 ccm Wasser. Da das Laugengemisch und die Salzsäure äquivalent sind und 1 ccm Salzsäure 2,8 Grad Härte bedeutet (s. oben), so beträgt die Gesamthärte des Wassers (C — 2 C′) 2,8 deutsche Härtegrade. Gesamthärte minus temporärer Härte gibt die permanente Härte.

Hat man die temporäre Härte, wie oben angegeben, nach Lunge bei gewöhnlicher Temperatur unter Anwendung von Methylorange bestimmt, so kann auch diese Lösung zur Bestimmung der Gesamthärte dienen. Man kocht auf, fügt dann erst das Laugengemisch im Überschuß hinzu und titriert die abgekühlte, fitrierte Lösung wie vorhin.

Der Zusatz eines Gemisches von Natronlauge und Sodalösung ist aus folgendem Grunde nötig. Wenn das Wasser Magnesiumsalze enthält, so würden diese durch Natriumcarbonat allein in Magnesiumcarbonat umgesetzt werden. Dieser Niederschlag ist aber merklich löslich, so daß man beim Zurücktitrieren des Alkalis im Filtrat eine der gelösten Menge $MgCO_3$ entsprechende größere Menge Alkali finden würde. Man würde also C′ zu groß, somit (C — 2 C′) 2,8 zu klein finden. Wenn man nun die zur Enthärtung eines Kesselspeisewassers erforderlichen Zusätze nach einer solchen ungenauen Härtebestimmung berechnet, so bleibt Magnesia als Carbonat gelöst. Nach Pfeifer (l. c.) ist es aber gerade das Magnesiumcarbonat, welches Anlaß zu Korrosionen der Kesselbleche gibt, indem das Salz beim Kochen unter Abscheidung von basischem Magnesiumcarbonat zersetzt und dadurch

Kohlensäure frei wird, deren Einwirkung die Anfressung des Eisens zuzuschreiben ist.

Zur Bestimmung der Magnesia allein verfährt man nach Pfeifer in folgender Weise. 100 ccm Wasser werden wie bei der Bestimmung der temporären Härte (Alkalinität S. 711) unter Zusatz von Alizarin mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure kochend titriert. Das nunmehr kohlensäurefreie Wasser wird in einen Meßkolben von 200 ccm gespült, und mit einer gemessenen Menge titrierten Kalkwassers im Überschuß versetzt. Die erforderliche Menge ergibt sich aus der ermittelten Gesamthärte; 20 bis 25 ccm genügen in den meisten Fällen. Der Kolben wird bis 5 ccm über die Marke mit luftfreiem Wasser gefüllt, mit einem Kautschukstopfen verschlossen, gut durchgeschüttelt, nach einigen Minuten abgekühlt und dann die Flüssigkeit auf ein großes Faltenfilter gebracht. In 100 ccm des Filtrats wird der überschüssige Kalk zurückgemessen. Aus dem verbrauchten Kalk ergibt sich die Magnesia, da jedes Kubikzentimeter Salzsäuredifferenz 0,002 g MgO entspricht.

Bestimmung der reduzierenden Zuckerarten.

Erhitzt man eine alkalische Cuprilösung auf Zusatz eines reduzierenden Zuckers, z. B. Glykose, so wird sie zuerst grünlich und trübe, die Farbe geht durch braun in dunkelrot über, und schließlich setzt sich ein hellroter Niederschlag von Cuprooxyd (Kupferoxydul) ab, während die überstehende Lösung gelblich gefärbt erscheint. Die Menge des reduzierten Kupferoxyds steht zur Menge des Zuckers in Beziehung, so daß sich aus der Menge des reduzierten Kupferoxyds oder des gefällten Kupferoxyduls die Menge des Zuckers berechnen läßt. Die Methode wurde zuerst von Trommer angegeben, von Barreswil weiter ausgebaut, ganz besonders aber von H. Fehling[1]) verbessert. Alle diese Autoren, sowie auch spätere hatten aus ihren quantitativen Versuchen den Schluß gezogen, die Menge des reduzierten Kupferoxyds stände in

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. 72, 106 (1849).



stöchiometrischem Verhältnis zur angewandten Menge des Zuckers. Diese Annahme ist, wie F. Soxhlet[1]) nachgewiesen hat, irrig; das Reduktionsverhältnis zwischen Kupferoxyd und Zucker ist nicht konstant, sondern variabel und hängt ab von der Konzentration der aufeinander einwirkenden Lösungen und von der Menge des in Lösung befindlichen Kupfers. Außerdem zeigen auch die verschiedenen Arten der reduzierenden Zucker unter gleichen Versuchsbedingungen verschiedenes Reduktionsvermögen.

Als Cuprilösung dient eine weiter unten beschriebene Lösung von Kupfervitriol, die mit so viel Tartrat versetzt ist, daß zugesetzte Natronlauge keinen Niederschlag darin erzeugt; die tiefblaue Lösung wird Fehlingsche Lösung genannt.

Um das verschiedene Reduktionsvermögen ein und derselben Zuckerart, z. B. der Glykose, unter verschiedenen Versuchsbedingungen zu ermitteln, bereitete Soxhlet zunächst eine Fehlingsche Lösung, von bestimmter Stärke. Wir wollen vorläufig zur Vereinfachung der Rechnung annehmen, die Kupferlösung soll so viel Kupferoxyd enthalten, daß, wenn V ccm davon mit 100 ccm 1 prozentiger Glykoselösung gekocht werden, alles Kupferoxyd reduziert wird, und daß die Anzahl Mol Kupferoxyd, die unter denselben Versuchsbedingungen von 1 Mol Glykose reduziert würde, durch die Zahl $\frac{V}{10}$ gegeben ist; wieviel Mol oder Gramm CuO müssen in 1 ccm der Kupferlösung enthalten sein?

1 ccm Fehlingsche Lösung enthält x Mol CuO,
V „ „ „ enthalten Vx „ „ .
1 g Glykose reduziert Vx Mol CuO,
180 g [2]), oder 1 Mol Glykose, reduziert 180 Vx Mol CuO.

Nach der Annahme ist $180\,Vx = \frac{V}{10}$, woraus $x = \frac{1}{10 \cdot 180}$.

1) Journ. f. prakt. Chemie 21, 227 (1880).

2) Allen Zahlen liegen die von Soxhlet gebrauchten Atom- und Molekulargewichte zugrunde: Glykose $C_6H_{12}O_6 = 180$; $Cu = 63.4$: $CuO = 79{,}5$.

Die Fehlingsche Lösung müßte daher $\frac{1}{10 \,.\, 180}$ Mol oder $\frac{79{,}5}{10 \,.\, 180}$ g CuO in 1 ccm enthalten.

Nun ist es aber für die Ausführung zweckmäßiger, nur 0,5 g Glykose (anstatt 1 g) in 100 ccm anzuwenden und ferner die Kupferlösung so stark zu machen, daß die Zahl $\frac{V}{20}$ die durch 1 Mol Glykose reduzierbare Menge CuO in Mol angibt.

Danach gestaltet sich die Rechnung wie folgt:

0,5 g Glykose reduziert Vx Mol CuO,

180 g (= 1 Mol) reduzieren 2 . 180 Vx Mol CuO

und es soll sein $2 \,.\, 180\, Vx = \frac{V}{20}$ Mol CuO, woraus

$$x = \frac{1}{40 \,.\, 180} \text{ Mol CuO oder } \frac{79{,}5}{40 \,.\, 180} \text{ g} = 0{,}01104 \text{ g CuO}.$$

1 ccm Fehlingsche Lösung muß also, um der gestellten Bedingung zu genügen, 0,01104 g CuO oder 0,034639 g Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5\, H_2O$) enthalten. Ein Liter Fehlingsche Lösung müßte daher 34,639 g Kupfervitriol sowie die erforderliche Menge Tartrat und Natronlauge enthalten. Es ist jedoch besser, die Kupfersulfatlösung in einer Flasche und die alkalische Tartratlösung in einer anderen Flasche aufzubewahren, weil der Kupferoxydgehalt der Mischung infolge Zersetzung mit der Zeit abnimmt. Man stellt deshalb folgende Lösungen dar:

1. eine Lösung, die 34,639 g chemisch reinen Kupfervitriol in 500 ccm enthält;
2. 173 g Seignettesalz werden in 400 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm einer Natronlauge versetzt, die 516 g Natriumhydroxyd im Liter enthält.

Von den beiden getrennt aufbewahrten Lösungen werden gleiche Volume erst kurz vor der Bestimmung miteinander vermischt.

Indem Soxhlet auf diese Weise arbeitete, fand er folgendes. Mischt man 52,6 ccm der Kupfersulfatlösung

mit 52,6 ccm der alkalischen Tartratlösung und kocht diese 105,2 ccm Fehlingsche Lösung unverdünnt auf Zusatz von 100 ccm 0,5prozentiger Glykoselösung, so wird alles Kupferoxyd zu Oxydul reduziert, und die Menge Kupferoxyd, die unter den angewandten Versuchsbedingungen einem Mol Glykose entspricht, ist nach dem oben Gesagten gegeben durch die Formel $\frac{V}{20} = \frac{105,2}{20} = 5,26$ Mol CuO.

(Daß die Rechnung richtig ist, zeigt die Kontrolle, wenn man von der Stärke der Fehlingschen Lösung ausgeht:

1 ccm Fehlingsche Lösung enthält (nach S. 715) $\frac{1}{40 \,.\, 180}$ Mol CuO, 105,2 ccm enthalten $\frac{105,2}{40 \,.\, 180}$; diese werden durch 0,5 g Glykose reduziert, somit werden $\frac{105,2 \,.\, 2 \,.\, 180}{40 \,.\, 180} = 5,26$ Mol CuO durch 1 Mol Glykose reduziert).

Wurde aber die Fehlingsche Lösung mit Wasser verdünnt, so wurde mit zunehmender Verdünnung bei den verschiedenen Versuchen immer weniger Lösung zersetzt, und wenn auf 1 Volum Fehlingsche Lösung 4 Volume Wasser kamen, so wurden 101,1 ccm (anstatt 105,2) Lösung zersetzt. In dieser Verdünnung werden also nur $\frac{101,1}{20} =$ 5,055 Mol CuO reduziert.

Soxhlet hat demnach bewiesen, daß Verdünnung der Kupferlösung das Reduktionsvermögen der Glykose vermindert; andere Versuche zeigten, daß Verdünnung der Zuckerlösung dieselbe Wirkung hat. Kupferüberschuß dagegen vermehrt das Reduktionsvermögen. Ähnliche Verhältnisse werden bei den anderen reduzierenden Zuckerarten (Invertzucker, Milchzucker, Lactose, Lävulose, Maltose) gefunden [1]). Durch diese Versuche ist bewiesen, daß von einer

1) Siehe Zahlenangaben in E. Wein, Tabellen zur Quantit. Bestimmung der Zuckerarten, Stuttgart 1888.

stöchiometrischen Gesetzmäßigkeit im Verlaufe der Reaktion keine Rede sein kann. Die Bestimmung der Zuckerarten beruht daher auf empirischer Grundlage, weshalb die Einzelheiten der Vorschriften streng eingehalten werden müssen.

Nach Soxhlet[1]) verfährt man in folgender Weise. Vorprobe 25 ccm der Kupfersulfatlösung (S. 715) und 25 ccm der alkalischen Tartratlösung (also 50 ccm Fehlingsche Lösung) werden in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen erhitzt. Man setzt von der Glykoselösung aus der Bürette kleine Mengen so lange hinzu, bis die Flüssigkeit fast entfärbt ist; den letzten Zusatz läßt man zwei Minuten lang kochend einwirken und berechnet den annähernden Gehalt der konzentrierten Glykoselösung aufgrund des von Soxhlet ermittelten Verhältnisses, wonach 50 ccm Fehlingsche Lösung, unter den gegebenen Versuchsbedingungen, durch 0,2375 g Glykose zersetzt werden. Gesetzt, man hat 10 g eines käuflichen Traubenzuckers zu 250 ccm gelöst und von dieser Lösung 8 ccm beim Versuch verbraucht. Dann enthalten also 8 ccm Zuckerlösung annähernd 0,2375 oder rund 0,24 g Glykose. Die Zuckerlösung muß nun auf einen annähernden Gehalt von 1% verdünnt werden. Frage: mit wieviel Wasser (x ccm) sind 8 ccm Lösung zu verdünnen?

$$8 + x : 0{,}24 = 1 : 0{,}01, \text{ woraus } x = 16;$$

8 ccm konzentrierte Zuckerlösung und 16 ccm Wasser geben also 24 ccm einer annähernd 1 prozentigen Lösung. Um zu mehreren Versuchen eine größere Menge 1 prozentige Lösung, z. B. 250 ccm zu bereiten, berechnet man das erforderliche Volum konzentrierte Lösung aus der Proportion:

$$\underset{\text{verd. Lös.}}{\overset{\text{ccm}}{24}} : \underset{\text{konz. Lös.}}{\overset{\text{ccm}}{8}} = 250 : x, \text{ woraus } x = 83{,}3 \text{ ccm.}$$

Man verdünnt daher 83,3 ccm der konzentrierten Zuckerlösung auf 250 ccm und hat dann eine für die genauen Versuche genügend große Zuckerlösung von annähernd 1% Gehalt.

1) l. c. S. 295.

G e n a u e B e s t i m m u n g. Man erhitzt 50 ccm Fehlingsche Lösung, ohne sie mit Wasser zu verdünnen, zum Kochen und läßt die verdünnte Zuckerlösung aus der Bürette hinzufließen. Von einer genau 1 prozentigen Lösung würden 23,75 ccm verbraucht werden; da die Lösung ungefähr 1 prozentig ist, so kann man auf einmal etwa 23 ccm zusetzen. Von dem Augenblick ab, wo die Mischung zu kochen beginnt, setzt man das Kochen noch 2 Minuten lang fort. Diese Dauer ist, wie auf empirischem Wege gefunden wurde, für Glykose notwendig; zur Zeitmessung sind Sanduhren, die auf 2 Minuten eingerichtet sind, zweckmäßig. Alsdann gießt man die g a n z e Flüssigkeit, im heißen Zustande, weil beim Erkalten wieder Kupferoxydul in Lösung geht, auf ein Faltenfilter. Ist das Filtrat blau oder grünlich, so weiß man sofort, daß noch Kupfer in Lösung ist; ist es gelb, so kann ebenfalls noch Kupfer vorhanden sein. Um dieses zu erkennen, säuert man, wenn ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit durchgelaufen ist, das Filtrat mit Essigsäure an und fügt eine frisch bereitete Lösung von Kaliumferrocyanid hinzu. Je nach der Stärke der Rotfärbung setzt man bei einem neuen Versuch mehr Zuckerlösung zu 50 ccm F e h l i n g scher Lösung hinzu und verfährt in derselben Weise wie vorhin. Entstand keine Rotfärbung, so kann Zuckerlösung im Überschuß vorhanden sein; in diesem Fall setzt man bei einem neuen Versuch 1 ccm Zuckerlösung weniger hinzu.

In dieser Weise fährt man so lange fort, bis zwei Versuche, bei welchen nur um 0,1 ccm verschiedene Mengen Zuckerlösung angewandt wurden, Filtrate ergeben, von denen das eine kupferhaltig, das andere kupferfrei befunden wurde. Das Mittel zwischen den beiden letzten Volumen kann als Volum betrachtet werden, in welchem die zur Zersetzung von 50 ccm F e h l i n g scher Lösung nötige Menge Glykose, also 0,2375 g, enthalten ist. Mit einiger Übung erreicht man das Resultat in 5 bis 6 Versuchen. Wurden, um bei dem angeführten Beispiel zu bleiben, 24,75 ccm Zuckerlösung gefunden, so ergibt sich der Prozentgehalt des untersuchten Zuckers an Glykose durch die zwei Proportionen:

ccm	g Glykose	
24,75	: 0,2375	= 250 : x

verdünnte Zuckerlös.

ccm	g Glykose	
83,3	: x	= 250 : x′, woraus

konz. Zuckerlös.

x′ = 7,2 g Glykose in 10 g Einwage; somit enthält der Traubenzucker 72,0 % reine Glykose.

Läßt sich bei gefärbten Traubenzuckerlösungen die Ferrocyanidreaktion im Filtrat nicht erkennen, so kocht man das Filtrat auf Zusatz einiger Tropfen der Zuckerlösung und läßt 3 bis 4 Minuten ruhig stehen. Läßt sich ein roter Niederschlag an der Wand oder auf dem Boden des Glases nicht erkennen, so gießt man die Flüssigkeit vorsichtig aus und wischt den Boden des Glases mit einem Stück Filtrierpapier, das man um einen Glasstab gewickelt hat; die geringsten Mengen Kupferoxydul färben das Papier rot.

Die beschriebene maßanalytische Bestimmung der Glykose gibt genaue Resultate. Häufig wird aber die gewichtsanalytische Bestimmung vorgezogen, wobei man ein bestimmtes Volum Fehlingsche Lösung im Überschuß mit einem bestimmten Volum der annähernd 1 prozentigen Zuckerlösung kocht und den von der überschüssigen Fehlingschen Lösung abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlag von Kupferoxydul im Wasserstoffstrom zu Kupfer reduziert. Zur Berechnung der Glykose aus dem gefundenen Gewicht Kupfer dienen die S. 716 angeführten Tabellen von Wein. Diese enthalten ebenfalls die nötigen Abänderungen der Methode, wenn es sich um Bestimmung der übrigen reduzierenden Zuckerarten handelt.

Nachträge.

Titration von Cyankalium neben Ferrocyankalium.

S. 665 ist eine indirekte Bestimmung dieser Substanzen nebeneinander beschrieben. W. D. Treadwell[1]) führt die direkte Titration des Cyanids neben Ferrocyanid in folgender Weise aus.

Man verdünnt die Lösung so weit, daß sie annähernd $^1/_{10}$ normal in bezug auf Cyankalium ist und versetzt 20 ccm dieser verdünnten Lösung (die demnach etwa 0,13 g KCN enthält) mit 0,1 g Jodkalium. Darauf titriert man mit $^1/_{10}$ n-Silbernitrat bis zum Auftreten der Silberjodidtrübung. Unter diesen Bedingungen verläuft die Cyanidtitration wie nach S. 652.

Von Wichtigkeit ist, daß die Lösung nicht konzentrierter ist als vorhin angegeben, und daß sie nur schwach alkalisch ist. Ein größerer Gehalt an fixen Alkalien bewirkt, daß das Silberjodid nicht als Trübung, sondern in krümeliger Form ausfällt und sich gegen Ende der Titration nur langsam auflöst. Diese Störung kann auch in schwach alkalischer Lösung auftreten; man verhindert sie dadurch, daß man die Silberlösung gegen Ende tropfenweise zusetzt und beständig umrührt. Auch der von Denigès empfohlene Zusatz von Ammoniak (S. 655) macht die Endreaktion schärfer; jedoch muß man nach Treadwell mit diesem Zusatz vorsichtig sein, weil größere Mengen Ammoniak merklich lösend auf die Jodsilbertrübung einwirken, was einen zu großen Verbrauch von Silberlösung zur Folge hat.

Denselben störenden Einfluß üben die Ferrocyanide auf die Endreaktion aus, wenn man das Cyanid einfach nach Liebig (S. 652) titrieren wollte; die Trübung von Silber-

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 71, 219 (1911).

cyanid, deren Auftreten nach Liebig die Endreaktion bildet, wird vom Ferrocyanid, wie Treadwell fand, gelöst. Der Zusatz von Jodkalium hat den Zweck, eine Trübung von Silberjodid zu erzeugen, die vom Ferrocyanid unter den angegebenen Arbeitsbedingungen nicht gelöst wird.

Treadwell hat die Titration auch durch elektrochemische Messungen kontrolliert; die Darstellung dieser physikalisch-chemischen Methode gehört aber nicht hierhin. Da die Methode jedoch bei der Titration trüber Lösungen von Nutzen sein kann, so wird hiermit auf die angeführte Quelle verwiesen. (Vergl. auch S. 176).

Titration des Antimons mit Kaliumbromat.

Die indirekte Antimonbestimmung, die darin besteht, Schwefelantimon durch Salzsäure zu zersetzen, den Schwefel des entwickelten Schwefelwasserstoffs entweder gewichtsanalytisch oder jodometrisch zu bestimmen und aus der Schwefelmenge die Antimonmenge zu berechnen, ist, wie längst bekannt, nicht in allen Fällen genau. Mit Bestimmtheit läßt sich nur so viel sagen: befindet sich das gesamte Antimon an Schwefel gebunden im Zersetzungsgefäß, so läßt sich aus der auf irgend eine Weise bestimmten Menge Schwefel des Schwefelwasserstoffs das Antimon berechnen, und der Vorteil der Methode besteht in dem Umstande, daß es gleichgültig ist, ob das Antimon als Trisulfid oder als Pentasulfid oder als ein Gemenge der beiden Sulfide vorhanden ist; denn die Zersetzungsgleichungen:

$$Sb_2S_3 + 6\,HCl = 3\,H_2S + 2\,SbCl_3$$
$$Sb_2S_5 + 6\,HCl = 3\,H_2S + 2\,S + SbCl_3$$

zeigen, daß in beiden Fällen 2 Atome S 2 Atomen Sb entsprechen. Bis jetzt ist es aber nicht gelungen, eine saure Antimonlösung durch Schwefelwasserstoff oder eine Lösung von Schwefelantimon in Ammoniumsulfid durch Säure derart zu zersetzen, daß der Niederschlag das gesamte Antimon in Form der Schwefelverbindungen enthält; die Niederschläge enthalten immer zu wenig Schwefel und enthalten Chlor.

Hierauf hat zuerst R. Finkener[1]) aufmerksam gemacht, und seine Beobachtungen sind von vielen Autoren, u. a. neuerdings von K. Hallmann im hiesigen Laboratorium, bestätigt worden. Die Methode besitzt daher nicht die Eigenschaften einer allgemein anwendbaren Antimonbestimmung sondern kann höchstens dazu dienen, den Antimongehalt in einem reinen Grauspießglanz zu ermitteln.

Von den zahlreichen zur Bestimmung des Antimons vorgeschlagenen Methoden kann heute nur die von St. Györy[2]) als zuverlässig bezeichnet werden; sie besteht darin, das Antimon in salzsaurer Lösung aus dem dreiwertigen Zustande durch eine Kaliumbromatlösung von bekanntem Wirkungswert in den fünfwertigen Zustand überzuführen, nach der Gleichung:

$$3\,SbCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = 3\,SbCl_5 + KBr + 3\,H_2O.$$

Man rötet die salzsaure Lösung des Trichlorids durch einige Tropfen Methylorange und erkennt das Ende der Reaktion an der vollständigen Entfärbung der Lösung. Sobald nämlich die vorstehende Reaktion beendigt ist, wird der Farbstoff durch frei werdendes Brom zerstört. Wie die Gleichung zeigt, bildet sich bei der Reaktion KBr, woraus in der salzsauren Lösung HBr frei wird, und aus dem im Überschuß zugefügten Tropfen $KBrO_3$ bildet sich in der sauren Lösung $HBrO_3$, so daß die Bedingungen für die Bildung von Brom gegeben sind:

$$5\,HBr + HBrO_3 = 6\,Br + 3\,H_2O.$$

Die Methode nimmt auch unter allen anderen die wenigste Zeit in Anspruch und eignet sich daher besonders für die technische Bestimmung. H. Nissenson und Ph. Siedler[3]) empfehlen sie zur schnellen und genauen Analyse des Hartbleies. Diese Autoren fanden indes, daß die Lösungen des

1) Mitteilungen aus den Kgl. technischen Versuchsanstalten, Berlin, 7, 80 (1889).

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 32, 415 (1893).

3) Chem.-Ztg. 27, 749 (1903); hier findet sich auch eine Übersicht über die anderen Antimonbestimmungsmethoden.

Hartbleies nicht farblos, sondern bräunlich gelb gefärbt sind und deshalb die Entfärbung des Methylororanges schlecht erkennen lassen; sie benutzen darum eine schwefelsaure Lösung von Indigo als Indicator, von der sie 3 Tropfen hinzufügen. Setzt man die Indigolösung von vornherein hinzu, so geht die blaue Farbe der Lösung beim Titrieren in blaugrün über, gegen Ende in grüngelb, und durch den ersten überschüssigen Tropfen Bromat in ein schwaches Gelb mit einem Stich ins Rötliche. Der Farbenumschlag erfolgt jedoch viel schneller, wenn man die 3 Tropfen Indigo erst hinzufügt, wenn die Titration sich ihrem Ende nähert. Ist in einer Lösung von unbekanntem Antimongehalt die Entfärbung allmählich eingetreten, so setzt man gegen Ende nochmals 3 Tropfen Indigo hinzu und titriert, falls die Färbung nicht sofort verschwindet, weiter, bis der Umschlag eintritt, macht dann aber eine zweite Titration, wobei man den Indicator erst kurz vor dem Ende hinzusetzt. Dieses umständliche Verfahren ist jedoch nur bei Lösungen nötig, die eine störende Färbung besitzen, während in allen anderen Fällen, wie Hallmann vor kurzem aufs neue bestätigen konnte, das Methylorange vorzuziehen ist.

Ausführung. Enthält die Lösung das Antimon in der dreiwertigen Form, z. B. eine Lösung von Brechweinstein, so läßt sie sich ohne weitere Vorbereitung titrieren. Man versetzt die Lösung von 0,3 bis 0,35 g Brechweinstein mit 25 ccm 10 prozentiger Salzsäure; diese Menge reicht hin, um das Antimon in Lösung zu halten, eine größere Menge Säure schadet nicht. Nachdem man die Lösung mit einem oder zwei Tropfen Methylorange (0,1 g in 100 ccm Wasser) schwach gerötet hat, titriert man, ohne zu erwärmen, mit einer $^1/_{10}$ n-Kaliumbromatlösung bis zur Entfärbung.

Kaliumbromat ($KBrO_3 = 167,02$) gibt, wenn es oxydierend wirkt, 3 Atome O ab, die 6 Atomen H entsprechen; eine Normallösung enthält daher $\frac{167,02}{6}$, eine $^1/_{10}$ n-Lösung $\frac{16,702}{6} = 2,7836$ g $KBrO_3$ im Liter.

Aus der Gleichung:

$$3\,SbCl_3 + KBrO_3 + \ldots\ldots$$
$$3.120{,}2\,Sb \quad 167{,}02$$

ergibt sich die Proportion:

$$KBrO_3 \qquad Sb \quad 1\,ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}KBrO_3$$

$$167{,}02 : 3.120{,}2 = \frac{16{,}702}{6.1000} : x, \text{ woraus } x = 0{,}00601,$$

d. h. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$KBrO_3$ entspricht 0,00601 g Antimon.

Man reinigt das reinste Kaliumbromat des Handels durch dreimaliges Umkrystallisieren, trocknet das Salz zunächst im Trockenschrank bei 100° und danach im Exsiccator.

Bestimmung des Antimons im Hartblei. In den meisten Fällen erhält man Lösungen, die das Antimon in der drei- und fünfwertigen Form enthalten, die also reduziert werden müssen. Löst man das Hartblei nach Nissenson-Siedler in Bromsalzsäure, so enthält die Lösung nur wenig Antimonpentachlorid, das sich durch Natriumsulfit leicht zu Trichlorid reduzieren läßt. Man übergießt etwa 1 g des feingepulverten Hartbleies mit 20 ccm einer gesättigten Lösung von Brom in konzentrierter Salzsäure und erwärmt schwach (um so wenig Brom wie möglich zu verlieren), bis neben dem ausgeschiedenen Chlorblei kein schwarzes Metallpulver mehr vorhanden ist. Danach kocht man zur Verjagung des Broms, bis die Dämpfe nicht mehr gelb gefärbt sind; hierbei wird erfahrungsgemäß kein Antimon verflüchtigt. Man läßt etwas erkalten und fügt unter Umschütteln zwei bis drei erbsengroße Krystalle von Natriumsulfit nach und nach hinzu und kocht, bis alles Schwefeldioxyd vertrieben ist (etwa 5 Minuten lang). Danach setzt man noch 20 ccm verdünnte Salzsäure hinzu, kocht nochmals auf und titriert die heiße Lösung mit der Kaliumbromatlösung, wobei man mit dem Zusatz von Indigo verfährt, wie oben beschrieben.

Titrieren in heißer Lösung ist vorzuziehen, weil der Farbenumschlag des Indicators entschiedener ist und sich

kein Bleichlorid in Krystallen ausscheidet, obgleich eine solche Ausscheidung die Titration nicht stört.

Die Prüfung der Methode durch Nissenson-Siedler hat ferner ergeben, daß die im Hartblei vorkommenden geringen Mengen von Kupfer und Eisen ohne Einfluß auf die Titration sind. Die Färbung der bromsalzsauren Lösung des Hartbleies rührt, wie hier gefunden wurde, von Spuren von Eisen her, die in Gegenwart der großen Menge Salzsäure die Lösung stark färben. Die geringe Menge Sulfit reicht nicht hin, das Ferrichlorid zu reduzieren, so daß nach Zerstörung des Methylorangees die gelbe Färbung der Lösung wieder auftritt. Für die Genauigkeit der Antimonbestimmung ist es günstig, daß das Ferrieisen nicht oder nur sehr unvollständig reduziert wird, weil das Ferroeisen Bromat verbrauchen würde. Für die Endreaktion ist die Anwesenheit des Ferrieisens ungünstig bei Anwendung von Methylorange, weil der Farbenübergang von rot in gelb anstatt in farblos stattfindet. Setzt man jedoch vor der Titration Phosphorsäure zur Lösung, bis die gelbe Färbung verschwunden ist (S. 326), so tritt der Farbenübergang von rot in farblos ein, und die Resultate sind, wie hier festgestellt wurde, genau; man kann daher die Indigolösung als Indicator entbehren, und auch bei der Analyse des Hartbleis Methylorange anwenden. Arsen soll sich nach Nissenson-Siedler, schon beim Lösen der Legierung in Bromsalzsäure als $AsBr_3$ verflüchtigen; ob hierbei das Arsen vollständig verflüchtigt wird, bedarf der Bestätigung. Jedenfalls darf die zu titrierende Lösung kein dreiwertiges Arsen enthalten, weil dieses nach der Bromatmethode genau so bestimmt wird, wie das dreiwertige Antimon.

Antimonerze lassen sich auf dieselbe einfache Weise nicht genau analysieren. Man schließt sie mit konzentrierter Schwefelsäure auf, fällt mit Schwefelwasserstoff und löst den Sulfidniederschlag in heißer konzentrierter Salzsäure. Diese Lösung kann ohne weiteres mit Bromat titriert werden; abgeschiedener Schwefel und ungelöste Sulfide sind dabei nicht störend.

Direkte Bestimmung des Eisens neben Titan.

Zur Bestimmung des Eisens neben Titan wurde S. 434—436 eine indirekte Methode beschrieben, die darauf beruht, für die reduzierte Lösung, worin also Eisen in der zweiwertigen, Titan in der dreiwertigen Stufe enthalten ist, den Gesamtverbrauch an Permanganat zu bestimmen, alsdann eine andere, ebenfalls reduzierte Lösung mit Ferrichlorid zu titrieren, einem Oxydationsmittel, das auf Ferrosalz nicht einwirkt, und dadurch den Titangehalt direkt zu finden; der Eisengehalt ergibt sich schließlich durch Differenz.

Bezüglich der direkten Titration des Eisens mit Permanganat in Gegenwart von Titan ist schon von mehreren Autoren darauf hingewiesen worden, daß die Genauigkeit der Eisenbestimmung von der Menge des Titans beeinflußt wird. Erst in allerletzter Zeit haben K. Bornemann und H. Schirmeister[1]) diese Frage genauer studiert und den Grenzwert festgestellt, den die Titanmenge der Eisenmenge gegenüber haben darf, um eine genaue direkte Eisenbestimmung zu ermöglichen. Die genannten Autoren benutzen als Reduktionsmittel Stannochlorid, das auf das dreiwertige Eisen, aber nicht auf das vierwertige Titan einwirkt[2]). Man erhitzt die stark salzsaure, 100 bis 150 ccm betragende Lösung von Eisen und Titan, reduziert mit Stannochlorid, unter Zusatz eines möglichst geringen Überschusses, kühlt ab, verdünnt, zerstört den Überschuß von Stannochlorid durch Mercurichlorid, fügt Mangansulfat-Phosphorsäurelösung hinzu, wobei man in allem nach S. 324 verfährt, und titriert die auf etwa 750 ccm verdünnte Lösung mit Permanganat.

Die Eisenbestimmung ist genau, wenn nicht mehr als

---

1) Metallurgie 7, 726 (1910); Stahl u. Eisen 31, 708 (1911).

2) Nach einer Notiz Bornemanns in Stahl u. Eisen 31, 1316 (1911) haben die Autoren dieses Reduktionsmittel unabhängig von früheren Veröffentlichungen angewandt.

95 Teile Titan auf 5 Teile Eisen, beide als Metall gerechnet, vorhanden sind. Bei hohem Titangehalt ist es ratsam, eine Mangansulfatlösung ohne Phosphorsäure anzuwenden, weil sich sonst ein Titansäure und Phosphorsäure enthaltender Niederschlag bildet, der die Titration stört. Da aber in einer solchen Lösung wenig Eisen enthalten ist, so ist der Phosphorsäurezusatz entbehrlich.

Volum und Dichte des Wassers zwischen 0 und 100°.

(Rossetti)[1]).

d_t = Dichte bei t°, wenn $d_0 = 1$. ‖ D_t = Dichte bei t°, wenn $D_{4,07} = 1$.
v_t = Volum bei t°, wenn $v_0 = 1$. ‖ V_t = Volum bei t°, wenn $V_{4,07} = 1$.

t	d_t	v_t	D_t	V_t
0°	1,000000	1,000000	0,999871	1,000129
1	057	0,999943	928	072
2	098	902	969	031
3	120	880	991	009
4	129	871	1,000000	1,000000
5	119	881	0,999990	010
6	099	901	970	030
7	062	938	933	067
8	015	985	886	114
9	0,999953	1,000047	824	176
10	876	124	747	253
11	784	216	655	345
12	678	322	549	451
13	559	441	430	570
14	429	572	299	701
15	289	712	160	841
16	131	870	002	999
17	0,998970	1,001031	0,998841	1,001160
18	782	219	654	348
19	588	413	460	542
20	388	615	259	744
21	176	828	047	957
22	0,997956	1,002048	0,997828	1,002177
23	730	276	601	405
24	495	511	367	641
25	249	759	120	888
26	0,996994	1,003014	0,996866	1,003144
27	732	278	603	408
28	460	553	331	682
29	179	835	051	965
30	0,99589	1,00412	0,99577	1,00425
40	0,99248	1,00757	0,99235	1,00770
50	0,98832	1,01182	0,98819	1,01195
60	0,98350	1,01678	0,98338	1,01691
70	0,97807	1,02243	0,97794	1,02256
80	0,97206	1,02874	0,97194	1,02887
90	0,96568	1,03554	0,96556	1,03567
100	0,95879	1,04299	0,95866	1,04312

1) Fr. Rossetti, Ann. de Chim. et de Phys. (4) 17, 375 (1869). Andere Zahlen in Ostwald, Grundl. der anorg. Chemie 116.

Tabelle I nach Schloesser (s. S. 65)

gibt die Zulage in mg für 1000 ccm unter Annahme eines kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases von 0,000027 pro ° C, einer Normaltemperatur von 15° C, bei Temperaturen τ des Wassers von 5° bis 30,9°, einem Barometerstande von 760 mm, einer Temperatur der Luft von 15° und einem normalen mittleren Dunstdrucke.

τ	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9	τ
5	1341	1340	1339	1338	1338	1338	1338	1338	1338	1338	5
6	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1348	6
7	1350	1352	1354	1356	1358	1360	1363	1366	1369	1372	7
8	1376	1380	1384	1388	1392	1396	1400	1404	1408	1412	8
9	1417	1421	1426	1431	1436	1442	1447	1452	1458	1464	9
10	1471	1477	1483	1489	1496	1503	1510	1517	1524	1531	10
11	1539	1547	1555	1563	1571	1579	1587	1595	1603	1611	11
12	1619	1628	1637	1646	1655	1664	1673	1683	1693	1703	12
13	1713	1723	1733	1743	1753	1764	1775	1786	1797	1808	13
14	1819	1830	1841	1853	1865	1877	1889	1901	1913	1925	14
15	1937	1949	1962	1975	1988	2001	2014	2027	2040	2053	15
16	2066	2080	2094	2108	2122	2136	2150	2164	2178	2193	16
17	2208	2223	2238	2253	2268	2283	2298	2313	2328	2344	17
18	2360	2376	2392	2408	2424	2440	2457	2474	2491	2508	18
19	2525	2542	2559	2576	2593	2610	2627	2645	2663	2681	19
20	2699	2717	2735	2753	2771	2789	2807	2826	2845	2864	20
21	2883	2902	2921	2940	2959	2978	2998	3018	3038	3558	21
22	3078	3098	3118	3138	3158	3178	3199	3220	3241	3262	22
23	3283	3304	3325	3346	3367	3388	3410	3432	3454	3476	23
24	3498	3520	3542	3564	3586	3609	3632	3655	3678	3701	24
25	3724	3747	3770	3793	3816	3839	3862	3886	3910	3934	25
26	3958	3982	4006	4030	4054	4078	4102	4127	4152	4177	26
27	4202	4227	4252	4277	4302	4327	4352	4377	4403	4429	27
28	4455	4481	4507	4533	4559	4585	4611	4637	4663	4689	28
29	4716	4743	4770	4797	4824	4851	4878	4905	4932	4959	29
30	4987	5014	5041	5069	5097	5125	5153	5181	5210	5239	30

Tabelle II nach Schloesser (s. S. 66)

gibt für 1000 ccm in mg die Verbesserung der aus Tabelle 1 genommenen Zulage für Barometerstände von 650 bis 790 mm und Temperaturen der Luft von 5° bis 31° C.

mm	650	660	670	680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	780	790	mm
τ 5°	— 121	— 106	— 91	— 77	— 62	— 47	— 32	— 18	— 3	+ 11	+ 26	+ 41	+ 55	+ 70	+ 84	τ 5°
6	124	109	95	80	66	51	36	22	— 7	+ 7	22	37	51	66	80	6
7	128	113	99	84	70	55	40	26	— 11	+ 3	18	32	47	61	76	7
8	131	116	102	87	73	58	44	29	— 15	0	14	28	43	57	72	8
9	135	120	106	91	77	62	48	33	— 19	— 4	+ 10	24	38	53	67	9
10	— 138	— 124	— 109	— 95	— 80	— 66	— 52	— 37	— 23	— 8	+ 6	+ 20	+ 34	+ 49	+ 63	10
11	141	127	112	98	84	70	56	41	27	12	+ 2	+ 16	30	45	59	11
12	145	131	116	102	88	74	60	45	31	16	— 2	+ 12	26	41	55	12
13	148	134	119	105	91	77	63	49	34	20	— 6	+ 8	22	36	50	13
14	152	138	123	108	94	81	67	53	38	24	— 10	+ 4	18	32	46	14
15	— 155	— 141	— 127	— 112	— 98	— 85	— 71	— 57	— 42	— 28	— 14	0	+ 14	+ 28	+ 42	15
16	158	144	130	116	102	88	74	60	46	32	18	— 4	+ 10	24	38	16
17	161	147	133	120	106	92	78	64	50	36	22	— 8	+ 6	20	34	17
18	165	151	137	123	109	95	81	67	53	39	25	— 11	+ 3	16	30	18
19	168	154	140	127	113	99	85	71	57	43	29	— 15	— 1	+ 12	26	19
20	— 171	— 157	— 143	— 130	— 116	— 102	— 88	— 74	— 61	— 47	— 33	— 19	— 5	+ 8	+ 22	20
21	174	161	147	133	119	105	91	78	64	51	37	23	— 9	+ 4	18	21
22	177	164	150	137	123	109	95	81	68	54	40	26	— 13	+ 1	14	22
23	181	167	154	140	126	112	98	85	71	58	44	30	16	— 3	+ 11	23
24	184	171	157	144	130	116	102	88	75	61	47	33	20	— 6	+ 7	24
25	— 187	— 174	— 160	— 147	— 133	— 119	— 105	— 92	— 78	— 65	— 51	— 37	— 24	— 10	+ 3	25
26	190	177	163	150	136	122	109	95	82	68	55	41	28	14	— 1	26
27	193	180	166	153	139	125	112	98	85	71	58	45	31	18	4	27
28	197	184	170	157	143	129	116	102	89	75	62	48	35	21	8	28
29	200	187	173	160	146	132	119	105	92	78	65	52	38	25	11	29
30	- 203	— 190	176	— 163	— 149	— 135	— 122	— 109	— 95	— 82	— 69	— 56	— 42	— 29	— 15	30
31	206	— 193	- 179	166	152	138	125	- 112	99	86	73	60	46	33	10	31

Tabelle zur Reduktion des Volums von Wasser, Zehntelnormal- und Normallösungen auf die Normaltemperatur 15° nach Schloesser (s. S. 130).

Temperatur Grad	Wasser und $^1/_{10}$ n Lösungen ccm	n-HCl ccm	n-Oxalsäure ccm	n-H_2SO_4 ccm	n-HNO_3 ccm	n-Na_2CO_3 ccm	n-NaOH ccm
5	+ 0,60	+ 1,26	+ 1,33	+ 1,94	+ 2,00	+ 2,03	+ 2,18
6	0,60	1,18	1,25	1,79	1,84	1,87	1,99
7	0,59	1,10	1,16	1,63	1,68	1,69	1,80
8	0,56	1,00	1,05	1,46	1,50	1,50	1,60
9	0,52	0,88	0,94	1,28	1,31	1,31	1,39
10	0,46	0,76	0,81	1,09	1,11	1,11	1,18
11	0,40	0,63	0,67	0,89	0,91	0,90	0,96
12	0,33	0,48	0,52	0,68	0,69	0,69	0,73
13	0,22	0,33	0,35	0,46	0,46	0,47	0,50
14	+ 0,12	+ 0,17	+ 0,18	+ 0,23	+ 0,23	+ 0,24	+ 0,25
15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16	— 0,13	— 0,18	— 0,20	— 0,24	— 0,25	— 0,24	— 0,25
17	0,27	0,36	0,40	0,49	0,50	0,49	0,51
18	0,42	0,56	0,61	0,75	0,76	0,75	0,78
19	0,59	0,76	0,82	1,02	1,03	1,02	1,05
20	0,76	0,97	1,05	1,30	1,30	1,29	1,33
21	0,95	1,19	1,29	1,58	1,58	1,57	1,62
22	1,14	1,41	1,54	1,86	1,87	1,85	1,92
23	1,35	1,64	1,80	2,15	2,17	2,14	2,23
24	1,56	1,88	2,07	2,45	2,47	2,44	2,54
25	1,76	2,14	2,34	2,76	2,78	2,75	2,85
26	2,02	2,40	2,62	3,08	3,10	3,06	3,17
27	2,27	2,67	2,90	3,41	3,43	3,38	3,50
28	2,52	2,95	3,19	3,75	3,76	3,70	3,83
29	2,75	3,23	3,49	4,09	4,10	4,04	4,17
30	— 3,06	— 3,52	— 3,82	— 4,43	— 4,44	— 4,38	— 4,52

Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Konzentration nach Lunge und Marchlewski.

Volum-Gew. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (luftl. Raum.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
			Proz. H Cl	Proz. 18gräd. Säure	Proz. 19gräd. Säure	Proz. 20gräd. Säure	Proz. 21gräd. Säure	Proz. 22gräd. Säure	H Cl	Säure von 18° B.	Säure von 19° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
1,000	0,0	0,0	0,16	0,57	0,53	0,49	0,47	0,45	0,0016	0,0057	0,0053	0,0049	0,0047	0,0045
1,005	0,7	1	1,15	4,08	3,84	3,58	3,42	3,25	0,012	0,041	0,039	0,036	0,034	0,033
1,010	1,4	2	2,14	7,60	7,14	6,66	6,36	6,04	0,022	0,077	0,072	0,067	0,064	0,061
1,015	2,1	3	3,12	11,08	10,41	9,71	9,27	8,81	0,032	0,113	0,106	0,099	0,094	0,089
1,020	2,7	4	4,13	14,67	13,79	12,86	12,27	11,67	0,042	0,150	0,141	0,131	0,125	0,119
1,025	3,4	5	5,15	18,30	17,19	16,04	15,30	14,55	0,053	0,188	0,176	0,164	0,157	0,149
1,030	4,1	6	6,15	21,85	20,53	19,16	18,27	17,38	0,064	0,225	0,212	0,197	0,188	0,179
1,035	4,7	7	7,15	25,40	23,87	22,27	21,25	20,20	0,074	0,263	0,247	0,231	0,220	0,209
1,040	5,4	8	8,16	28,99	27,24	25,42	24,25	23,06	0,085	0,302	0,283	0,264	0,252	0,240
1,045	6,0	9	9,16	32,55	30,58	28,53	27,22	25,88	0,096	0,340	0,320	0,298	0,284	0,270
1,050	6,7	10	10,17	36,14	33,95	31,68	30,22	28,74	0,107	0,380	0,357	0,333	0,317	0,302
1,055	7,4	11	11,18	39,73	37,33	34,82	33,22	31,59	0,118	0,419	0,394	0,367	0,351	0,333
1,060	8,0	12	12,19	43,32	40,70	37,97	36,23	34,44	0,129	0,459	0,431	0,403	0,384	0,365
1,065	8,7	13	13,19	46,87	44,04	41,09	39,20	37,27	0,141	0,499	0,469	0,438	0,418	0,397
1,070	9,4	14	14,17	50,35	47,31	44,14	42,11	40,04	0,152	0,539	0,506	0,472	0,451	0,428
1,075	10,0	15	15,16	53,87	50,62	47,22	45,05	42,84	0,163	0,579	0,544	0,508	0,484	0,460
1,080	10,6	16	16,15	57,39	53,92	50,31	47,99	45,63	0,174	0,620	0,582	0,543	0,518	0,493
1,085	11,2	17	17,13	60,87	57,19	53,36	50,90	48,40	0,186	0,660	0,621	0,579	0,552	0,523

1,090	11,9	18	18,11	64,35	60,47	56,41	53,82	51,17	0,197	0,701	0,659	0,615	0,587	0,558
1,095	12,4	19	19,06	67,73	63,64	59,37	56,64	53,86	0,209	0,742	0,697	0,650	0,620	0,590
1,100	13,0	20	20,01	71,11	66,81	62,33	59,46	56,54	0,220	0,782	0,735	0,686	0,654	0,622
1,105	13,6	21	20,97	74,52	70,01	65,32	62,32	59,26	0,232	0,823	0,774	0,722	0,689	0,655
1,110	14,2	22	21,92	77,89	73,19	68,28	65,14	61,94	0,243	0,865	0,812	0,758	0,723	0,687
1,115	14,9	23	22,86	81,23	76,32	71,21	67,93	64,60	0,255	0,906	0,851	0,794	0,757	0,719
1,120	15,4	24	23,82	84,64	79,53	74,20	70,79	67,31	0,267	0,948	0,891	0,831	0,793	0,754
1,125	16,0	25	24,78	88,06	82,74	77,19	73,74	70,02	0,278	0,991	0,931	0,868	0,828	0,788
1,130	16,5	26	25,75	91,50	85,97	80,21	76,52	72,76	0,291	1,034	0,972	0,906	0,865	0,822
1,135	17,1	27	26,70	94,88	89,15	83,18	79,34	75,45	0,303	1,077	1,011	0,944	0,901	0,856
1,140	17,7	28	27,66	98,29	92,35	86,17	82,20	78,16	0,315	1,121	1,053	0,982	0,937	0,891
1,1425	18,0	—	28,14	100,00	93,95	87,66	83,62	79,51	0,322	1,143	1,073	1,002	0,955	0,908
1,145	18,3	29	28,61	101,67	95,52	89,13	85,02	80,84	0,328	1,164	1,094	1,021	0,973	0,926
1,150	18,8	30	29,57	105,08	98,73	92,11	87,87	83,55	0,340	1,208	1,135	1,059	1,011	0,961
1,152	19,0	—	29,95	106,43	100,00	93,30	89,01	84,63	0,345	1,226	1,152	1,075	1,025	0,975
1,155	19,4	31	30,55	108,58	102,00	95,17	90,79	86,32	0,353	1,254	1,178	1,099	1,049	0,997
1,160	19,8	32	31,52	112,01	105,24	98,19	93,67	89,07	0,366	1,299	1,221	1,139	1,087	1,033
1,163	20,0	—	32,10	114,07	107,17	100,00	95,39	90,70	0,373	1,326	1,246	1,163	1,109	1,054
1,165	20,3	33	32,49	115,46	108,48	101,21	96,55	91,81	0,379	1,345	1,264	1,179	1,125	1,070
1,170	20,9	34	33,46	118,91	111,71	104,24	99,43	94,55	0,392	1,391	1,307	1,220	1,163	1,106
1,171	21,0	—	33,65	119,58	112,35	104,82	100,00	95,09	0,394	1,400	1,316	1,227	1,171	1,113
1,175	21,4	35	34,42	122,32	114,92	107,22	102,28	97,26	0,404	1,437	1,350	1,260	1,202	1,143
1,180	22,0	36	35,39	125,76	118,16	110,24	105,17	100,00	0,418	1,484	1,394	1,301	1,241	1,180
1,185	22,5	37	36,31	129,03	121,23	113,11	107,90	102,60	0,430	1,529	1,437	1,340	1,279	1,216
1,190	23,0	38	37,23	132,30	124,30	115,98	110,63	105,20	0,443	1,574	1,479	1,380	1,317	1,252
1,195	23,5	39	39,16	135,61	127,41	118,87	113,40	107,83	0,456	1,621	1,523	1,421	1,355	1,289
1,200	24,0	40	39,11	138,98	130,58	121,84	116,22	110,51	0,469	1,667	1,567	1,462	1,395	1,326

Spezifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge, Isler und Naef.

Spez. Gew. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60gräd. Säure	Proz. 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	1	0,77	0,95	1,21	1,52	0,008	0,009	0,013	0,015
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	3	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	5	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	6	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	9	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	11	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	13	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	15	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	17	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	19	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	21	12,27	15,03	19,26	24,05	0,136	0,166	0,212	0,265
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	23	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0,292

1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	25	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	27	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	29	16,54	20,26	25,96	32,42	0,189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	31	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	33	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	35	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	0,363	0,453
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	37	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	39	21,78	26,68	34,19	42,69	0,260	0,319	0,409	0,511
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525
1,205	24,5	41	22,82	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,215	25,5	43	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	45	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	47	25,88	31,70	40,61	50,72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640
1,245	28,4	49	26,83	32,86	42,11	52,58	0,334	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,49	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	51	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,265	30,2	53	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,444	0,570	0,711
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,582	0,725
1,275	31,1	55	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	0,462	0,593	0,740
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755

Spezifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge, Isler und Naef.

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60gräd. Säure	Proz. 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,285	32,0	57	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	59	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	61	32,46	39,77	50,96	63,63	0,424	0,519	0,665	0,830
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	63	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	65	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,335	36,2	67	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	68	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	69	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	71	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	73	37,89	46,41	59,48	74,26	0,517	0,633	0,812	1,014
1,370	39,0	74	38,32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,029
1,375	39,4	75	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,044
1,380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,060
1,385	40,1	77	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	78	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	79	40,48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123

1,405	41,6	81	41,33	50,63	64,88	81,01	0,581	0,711	0,912	1,138
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1,154
1,415	42,3	83	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	0,937	1,170
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,425	43,1	85	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	0,961	1,200
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,435	43,8	87	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	0,986	1,230
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246
1,445	44,4	89	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,789	1,010	1,261
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,455	45,1	91	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,465	45,8	93	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	95	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,485	47,1	97	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,495	47,8	99	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	101	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,510	48,7	102	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	103	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,525	49,7	105	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,213	1,514
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	107	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	109	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	111	52,79	64,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	112	53,22	65,20	83,50	104,30	0,830	1,017	1,303	1,627
1,565	52,1	113	53,59	65,65	84,08	105,03	0,839	1,027	1,316	1,644

Spezifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge, Isler und Naef.

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60gräd. Säure	Proz. 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,570	52,4	114	53,95	66,09	84,64	105,73	0,847	1,038	,1.329	1,660
1,575	52,7	115	54,32	66,53	85,21	106,42	0,856	1,048	1,343	1,677
1,580	53,0	116	54,65	66,95	85,78	107,10	0,864	1,058	1,356	1,692
1,585	53,3	117	55,03	67,40	86,34	107,85	0,872	1,068	1,369	1,709
1,590	53,6	118	55,37	67,83	86,88	108,52	0,880	1,078	1,382	1,726
1,595	53,9	119	55,73	68,26	87,44	109,21	0,889	1,089	1,395	1,742
1,600	54,1	120	56,09	68,70	88,00	109,92	0,897	1,099	1,409	1,759
1,605	54,4	121	56,44	69,13	88,55	110,61	0,906	1,110	1,422	1,775
1,610	54,7	122	56,79	69,56	89,10	111,30	0,914	1,120	1,435	1,792
1,615	55,0	123	57,15	70,00	89,66	112,00	0,923	1,131	1,449	1,810
1,620	55,2	124	57,49	70,42	90,20	112,68	0,931	1,141	1,462	1,825
1,625	55,5	125	57,84	70,85	90,74	113,35	0,940	1,151	1,473	1,842
1,630	55,8	126	58,18	71,27	91,29	114,02	0,948	1,162	1,489	1,859
1,635	56,0	127	58,53	71,70	91,83	114,71	0,957	1,172	1,502	1,875
1,640	56,3	128	58,88	72,12	92,38	115,40	0,966	1,182	1,516	1,892
1,645	56,6	129	59,22	72,55	92,92	116,06	0,975	1,193	1,529	1,909
1,650	56,9	130	59,57	72,96	93,45	116,72	0,983	1,204	1,543	1,926
1,655	57,1	131	59,92	73,40	94,02	117,44	0,992	1,215	1,557	1,944
1,660	57,4	132	60,26	73,81	94,54	118,11	1,000	1,225	1,570	1,960
1,665	57,7	133	60,61	74,24	95,08	118,77	1,009	1,230	1,584	1,977
1,670	57,9	134	60,95	74,66	95,62	119,36	1,017	1,246	1,598	1,995
1,675	58,2	135	61,29	75,08	96,16	120,11	1,027	1,259	1,611	2,012
1,680	58,4	136	61,63	75,50	96,69	120,50	1,035	1,268	1,625	2,029
1,685	58,7	137	61,93	75,94	97,21	121,38	1,043	1,278	1,638	2,046

1,690	58,9	138	62,29	76,38	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,695	59,2	139	62,64	76,76	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100
1,705	59,7	141	63,35	77,60	99,44	124,16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60,0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	143	64,07	78,48	100,56	125,57	1,099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172
1,725	60,6	145	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2,191
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209
1,735	61,1	147	65,50	80,24	102,82	128,38	1,136	1,392	1,784	2,228
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,745	61,6	149	66,22	81,12	103,95	129,79	1,156	1,416	1,814	2,265
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,755	62,1	151	66,94	82,00	105,08	131,20	1,175	1,439	1,845	2,303
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	153	67,76	83,01	106,31	132,80	1,196	1,465	1,877	2,344
1,770	62,8	154	68,17	83,51	106,91	133,61	1,207	1,478	1,894	2,365
1,775	63,0	155	68,60	84,02	107,62	134,43	1,218	1,491	1,911	2,386
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,785	63,5	157	69,47	85,10	109,05	136,16	1,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1,534	1,965	2,455
1,795	64,0	159	70,45	86,30	110,58	138,08	1,265	1,549	1,983	2,479
1,800	64,2	160	70,96	86,92	111,32	139,06	1,277	1,565	2,003	2,503
1,805	64,4	161	71,50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	2,026	2,530
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1,598	2,048	2,558
1,815	64,8	163	72,96	89,16	114,21	142,65	1,322	1,618	2,074	2,589
1,820	65,0	164	73,51	90,05	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622
1,821	—	—	73,63	90,20	115,59	144,32	1,341	1,643	2,104	2,628
1,822	65,1	—	73,80	90,40	115,84	144,64	1,345	1,647	2,110	2,635
1,823	—	—	73,96	90,60	116,10	144,96	1,348	1,651	2,116	2,643
1,824	65,2	—	74,12	90,80	116,35	145,28	1,352	1,656	2,122	2,650
1,825	—	165	74,29	91,00	116,61	145,60	1,356	1,661	2,128	2,657
1,826	65,3	—	74,49	91,25	116,93	146,00	1,360	1,666	2,135	2,666

Spezifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge, Isler und Naef.

Spez. Gew. bei $\frac{15^{0}}{4^{0}}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60gräd. Säure	Proz. 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50gräd. Säure
1,827	—	—	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1,671	2,142	2,675
1,828	65,4	—	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	—	—	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	—	166	75,19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2,159	2,696
1,831	65,5	—	75,46	92,43	118,41	147,88	1,382	1,692	2,169	2,708
1,832	—	—	75,69	92,70	118,73	148,32	1,386	1,698	2,176	2,717
1,833	65,6	—	75,89	92,97	119,07	148,73	1,391	1,704	2,184	2,727
1,834	—	—	76,12	93,25	119,43	149,18	1,396	1,710	2,191	2,736
1,835	65,7	167	76,38	93,56	119,84	149,70	1,402	1,717	2,200	2,747
1,836	—	—	76,57	93,90	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	—	—	76,90	94,25	120,71	150,72	1,412	1,730	2,217	2,769
1,838	65,8	—	77,23	94,60	121,22	151,36	1,419	1,739	2,228	2,782
1,839	—	—	77,55	95,00	121,74	152,00	1,426	1,748	2,239	2,795
1,840	65,9	168	78,04	95,60	122,51	152,96	1,436	1,759	2,254	2,814
1,8405	—	—	78,33	95,95	122,96	153,52	1,451	1,765	2,262	2,825
1,8410	—	—	78,69	96,38	123,45	154,20	1,448	1,774	2,273	2,838
1,8415	—	—	79,47	97,35	124,69	155,74	1,463	1,792	2,296	2,867
1,8410	—	—	80,16	98,20	125,84	157,12	1,476	1,808	2,317	2,893
1,8405	—	—	80,43	98,52	126,18	157,62	1,481	1,814	2,325	2,903
1,8400	—	—	80.59	98,72	126,44	157,94	1,483	1,816	2,327	2,906
1,8395	—	—	80,63	98,77	126,50	158,00	1,484	1,817	2,328	2,907
1,8390	—	—	80,93	99,12	126,99	158,60	1,488	1,823	2,336	2,917
1,8385	—	—	81,08	99,31	127,35	158,90	1,490	1,826	2,339	2,921

Tabelle I. Volumgewichte von Salpetersäuren verschiedener Konzentration bei 15° C (bezogen auf Wasser von 4°). (Lunge und Rey.)

Volum-Gewicht bei $\frac{15°}{4°}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten					1 l enthält kg				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Baumé	Säure von 40° Baumé	Säure von 48 1/2 ° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Baumé	Säure von 40° Baumé	Säure von 48 1/2 ° Bé,
1,000	0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	1	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	2	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0,019
1,015	2,1	3	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	4	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	5	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	6	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,108	0,092	0,058
1,035	4,7	7	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	8	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	9	6,97	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,087
1,050	6,7	10	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	11	8,13	9,84	18,64	15,89	10,09	0,089	0,104	0,197	0,168	0,107
1,060	8,0	12	0,15	10,68	20,23	17,25	10,95	0,097	0,113	0,214	0,182	0,116
1,065	8,7	13	9,87	11,51	21,80	18,59	11,81	0,105	0,123	0,233	0,198	0,126
1,070	9,4	14	10,57	12,33	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,075	10,0	15	11,27	13,15	24,91	21,24	13,49	0,121	0,141	0,267	0,228	0,145
1,080	10,6	16	11,96	13,95	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,286	0,244	0,155
1,085	11,2	17	12,64	14,74	27,92	23,80	15,12	0,137	0,160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	18	13,31	15,53	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,173
1,095	12,4	19	13,99	16,32	30,91	26,35	16,74	0,153	0,179	0,339	0,289	0,184
1,100	13,0	20	14,67	17,11	32,41	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	21	15,34	17,89	33,89	28,89	18,35	0,170	0,198	0,375	0,320	0,203
1,110	14,2	22	16,00	18,67	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,212

Spezifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge, Isler und Naef.

Spez. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60gräd. Säure	Proz. 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50gräd. Säure
1,827	—	—	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1,671	2,142	2,675
1,828	65,4	—	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	—	—	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	—	166	75,19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2,159	2,696
1,831	65,5	—	75,46	92,43	118,41	147,88	1,382	1,692	2,169	2,708
1,832	—	—	75,69	92,70	118,73	148,32	1,386	1,698	2,176	2,717
1,833	65,6	—	75,89	92,97	119,07	148,73	1,391	1,704	2,184	2,727
1,834	—	—	76,12	93,25	119,43	149,18	1,396	1,710	2,191	2,736
1,835	65,7	167	76,38	93,56	119,84	149,70	1,402	1,717	2,200	2,747
1,836	—	—	76,57	93,90	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	—	—	76,90	94,25	120,71	150,72	1,412	1,730	2,217	2,769
1,838	65,8	—	77,23	94,60	121,22	151,36	1,419	1,739	2,228	2,782
1,839	—	—	77,55	95,00	121,74	152,00	1,426	1,748	2,239	2,795
1,840	65,9	168	78,04	95,60	122,51	152,96	1,436	1,759	2,254	2,814
1,8405	—	—	78,33	95,95	122,96	153,52	1,451	1,765	2,262	2,825
1,8410	—	—	78,69	96,38	123,45	154,20	1,448	1,774	2,273	2,838
1,8415	—	—	79,47	97,35	124,69	155,74	1,463	1,792	2,296	2,867
1,8410	—	—	80,16	98,20	125,84	157,12	1,476	1,808	2,317	2,893
1,8405	—	—	80,43	98,52	126,18	157,62	1,481	1,814	2,325	2,903
1,8400	—	—	80.59	98,72	126,44	157,94	1,483	1,816	2,327	2,906
1,8395	—	—	80,63	98,77	126,50	158,00	1,484	1,817	2,328	2,907
1,8390	—	—	80,93	99,12	126,99	158,60	1,488	1,823	2,336	2,917
1,8385	—	—	81,08	99,31	127,35	158,90	1,490	1,826	2,339	2,921

Tabelle I. Volumgewichte von Salpetersäuren verschiedener Konzentration bei 15° C (bezogen auf Wasser von 4°). (Lunge und Rey.)

Volum-Gewicht bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten					1 l enthält kg				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Baumé	Säure von 40° Baumé	Säure von $48^1/_2$° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Baumé	Säure von 40° Baumé	Säure von $48^1/_2$° Bé.
1,000	0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	1	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	2	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0,019
1,015	2,1	3	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	4	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	5	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	6	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,108	0,092	0,058
1,035	4,7	7	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	8	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	9	6,97	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,087
1,050	6,7	10	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	11	8,13	9,84	18,64	15,89	10,09	0,089	0,104	0,197	0,168	0,107
1,060	8,0	12	0,15	10,68	20,23	17,25	10,95	0,097	0,113	0,214	0,182	0,116
1,065	8,7	13	9,87	11,51	21,80	18,59	11,81	0,105	0,123	0,233	0,198	0,126
1,070	9,4	14	10,57	12,33	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,075	10,0	15	11,27	13,15	24,91	21,24	13,49	0,121	0,141	0,267	0,228	0,145
1,080	10,6	16	11,96	13,95	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,286	0,244	0,155
1,085	11,2	17	12,64	14,74	27,92	23,80	15,12	0,137	0,160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	18	13,31	15,53	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,173
1,095	12,4	19	13,99	16,32	30,91	26,35	16,74	0,153	0,179	0,339	0,289	0,184
1,100	13,0	20	14,67	17,11	32,41	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	21	15,34	17,89	33,89	28,89	18,35	0,170	0,198	0,375	0,320	0,203
1,110	14,2	22	16,00	18,67	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,212

Volum-Gewicht bei $\frac{5^\circ}{4^\circ}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten					1 l enthält kg				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Baumé	Säure von 40° Baumé	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Baumé	Säure von 40° Baumé	Säure von 48½° Bé.
1,115	14,9	23	16,67	19,45	36,84	31,41	19,95	0,186	0,217	0,411	0,350	0,223
1,120	15,4	24	17,34	20,23	38,31	32,67	20,75	0,195	0,227	0,430	0,366	0,233
1,125	16,0	25	18,00	21,00	39,77	33,91	21,54	0,202	0,236	0,447	0,381	0,242
1,130	16,5	26	18,66	21,77	41,23	35,16	22,33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252
1,135	17,1	27	19,32	22,54	42,69	36,40	23,12	0,219	0,256	0,485	0,413	0,263
1,140	17,7	28	19,98	23,31	44,15	37,65	23,91	0,228	0,266	0,504	0,430	0,273
1,145	18,3	29	20,64	24,08	45,61	38,89	24,70	0,237	0,276	0,523	0,446	0,283
1,150	18,8	30	21,29	24,84	47,05	40,12	25,48	0,245	0,286	0,542	0,462	0,293
1,155	19,3	31	21,94	25,60	48,49	41,35	26,26	0,254	0,296	0,561	0,478	0,304
1,160	19,8	32	22,60	26,36	49,92	42,57	27,04	0,262	0,306	0,580	0,494	0,314
1,165	20,3	33	23,25	27,12	51,36	43,80	27,82	0,271	0,316	0,598	0,510	0,324
1,170	20,9	34	23,90	27,88	52,80	45,03	28,59	0,279	0,326	0,617	0,526	0,334
1,175	21,4	35	24,54	28,63	54,22	46,24	29,36	0,288	0,336	0,636	0,543	0,345
1,180	22,0	36	25,18	29,38	55,64	47,45	30,13	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,185	22,5	37	25,83	30,13	57,07	48,66	30,90	0,306	0,357	0,676	0,577	0,366
1,190	23,0	38	26,47	30,88	58,49	49,87	31,67	0,315	0,367	0,695	0,593	0,376
1,195	23,5	39	27,10	31,62	59,89	51,07	32,43	0,324	0,378	0,715	0,610	0,388
1,200	24,0	40	27,74	32,36	61,29	52,26	33,19	0,333	0,388	0,735	0,627	0,398
1,205	24,5	41	28,36	33,09	62,67	53,23	33,94	0,342	0,399	0,755	0,644	0,409
1,210	25,0	42	28,99	33,82	64,05	54,21	34,69	0,351	0,409	0,775	0,661	0,419
1,215	25,5	43	29,61	34,55	65,44	55,18	35,44	0,360	0,420	0,795	0,678	0,431
1,220	26,0	44	30,24	35,28	66,82	56,16	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,225	26,4	45	30,88	36,03	68,24	57,64	36,95	0,378	0,441	0,835	0,712	0,452
1,230	26,9	46	31,53	36,78	69,66	59,13	37,72	0,387	0,452	0,856	0,730	0,466
1,235	27,4	47	32,17	37,53	71,08	60,61	38,49	0,397	0,463	0,877	0,748	0,475
1,240	27,9	48	32,82	38,29	72,52	61,84	39,27	0,407	0,475	0,900	0,767	0,487
1,245	28,4	49	33,47	39,05	73,96	63,07	40,05	0,417	0,486	0,921	0,785	0,498

1,250	28,8	50	34,13	39,82	75,42	64,31	40,84	0,427	0,498	0,943	0,804	0,511
1,255	29,3	51	34,78	40,58	76,86	65,54	41,62	0,437	0,509	0,965	0,822	0,522
1,260	29,7	52	35,44	41,34	78,30	66,76	42,40	0,447	0,521	0,987	0,841	0,534
1,265	30,2	53	36,09	42,10	79,74	67,99	43,18	0,457	0,533	1,009	0,860	0,547
1,270	30,6	54	36,75	42,87	81,20	69,23	43,97	0,467	0,544	1,031	0,879	0,558
1,275	31,1	55	37,41	43,46	82,65	70,48	44,76	0,477	0,556	1,054	0,898	0,570
1,280	31,5	56	38,07	44,41	84,11	71,72	45,55	0,487	0,568	1,077	0,918	0,583
1,285	32,0	57	38,73	45,18	85,57	72,96	46,34	0,498	0,581	1,100	0,938	0,596
1,290	32,4	58	39,39	45,95	87,03	74,21	47,13	0,508	0,593	1,123	0,957	0,608
1,295	32,8	59	40,05	46,72	88,48	75,45	47,92	0,519	0,605	1,146	0,977	0,621
1,300	33,3	60	40,71	47,49	89,94	76,70	48,71	0,529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,305	33,7	61	41,37	48,26	91,40	77,94	49,50	0,540	0,630	1,193	1,017	0,646
1,310	34,2	62	42,06	49,07	92,94	79,25	50,33	0,551	0,643	1,218	1,038	0,659
1,315	34,6	63	42,76	49,89	94,49	80,57	51,17	0,562	0,656	1,243	1,059	0,673
1,320	35,0	64	43,47	50,71	96,05	81,90	52,01	0,573	0,669	1,268	1,080	0,686
1,325	35,4	65	44,17	51,53	97,60	83,22	52,85	0,585	0,683	1,294	1,103	0,701
1,330	35,8	66	44,89	52,37	99,19	84,58	53,71	0,597	0,697	1,320	1,126	0,715
1,3325	36,0	66,5	45,26	52,80	100,00	85,27	54,15	0,603	0,704	1,333	1,137	0,722
1,335	36,2	67	45,62	53,22	100,80	85,95	54,58	0,609	0,710	1,346	1,148	0,728
1,340	36,6	68	46,35	54,07	102,41	87,32	55,46	0,621	0,725	1,373	1,171	0,744
1,345	37,0	69	47,08	54,93	104,04	88,71	56,34	0,633	0,739	1,400	1,193	0,758
1,350	37,4	70	47,82	55,79	105,67	90,10	57,22	0,645	0,753	1,427	1,216	0,772
1,355	37,8	71	48,57	56,66	107,31	91,51	58,11	0,658	0,768	1,455	1,240	0,788
1,360	38,2	72	49,35	57,57	109,03	92,97	59,05	0,671	0,783	1,483	1,265	0,803
1,365	38,6	73	50,13	58,48	110,75	94,44	59,98	0,684	0,798	1,513	1,289	0,818
1,370	39,0	74	50,91	59,39	112,48	95,91	60,91	0,698	0,814	1,543	1,314	0,835
1,375	39,4	75	51,69	60,30	114,20	97,38	61,85	0,711	0,829	1,573	1,339	0,850
1,380	39,8	76	52,52	61,27	116,04	98,95	62,84	0,725	0,846	1,603	1,366	0,868
1,3833	40,0	—	53,08	61,92	117,27	100,00	63,51	0,735	0,857	1,623	1,383	0,879
1,385	40,1	77	53,35	62,24	117,88	100,51	63,84	0,739	0,862	1,633	1,392	0,844
1,390	40,5	78	54,20	63,23	119,75	102,12	64,85	0,753	0,879	1,665	1,420	0,902
1,395	40,8	79	55,07	64,25	121,68	103,76	65,90	0,768	0,896	1,697	1,447	0,919
1,400	41,2	80	55,97	65,30	123,67	105,46	66,97	0,783	0,914	1,731	1,476	0,937

Volum-Gewicht bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten					1 l enthält kg				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Baumé	Säure von 40° Baumé	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Baumé	Säure von 40° Baumé	Säure von 48½° Bé.
1,405	41,6	81	56,92	66,40	125,75	107,24	68,10	0,800	0,933	1,767	1,507	0,957
1,410	42,0	82	57,86	67,50	127,84	109,01	69,23	0,816	0,952	1,803	1,537	0,976
1,415	42,3	83	58,83	68,63	129,98	110,84	70,39	0,832	0,971	1,839	1,568	0,996
1,420	42,7	84	59,83	69,80	132,19	112,73	71,59	0,849	0,991	1,877	1,600	1,016
1,425	43,1	85	60,84	70,98	134,43	114,63	72,80	0,867	1,011	1,915	1,633	1,037
1,430	43,4	86	61,86	72,17	136,68	116,55	74,02	0,885	1,032	1,955	1,667	1,058
1,435	43,8	87	62,91	73,39	138,99	118,52	75,27	0,903	1,053	1,995	1,701	1,080
1,440	44,1	88	64,01	74,68	141,44	120,61	76,59	0,921	1,075	2,037	1,736	1,103
1,445	44,4	89	65,13	75,98	143,90	122,71	77,93	0,941	1,098	2,080	1,773	1,126
1,450	44,8	90	66,24	77,28	146,36	124,81	79,26	0,961	1,121	2,123	1,810	1,150
1,455	45,1	91	67,38	78,60	148,86	126,94	80,62	0,981	1,144	2,167	1,848	1,173
1,460	45,4	92	68,56	79,98	151,47	129,17	82,03	1,001	1,168	2,212	1,886	1,198
1,465	45,8	93	69,79	81,42	154,20	131,49	83,51	1,023	1,193	2,259	1,927	1,224
1,470	46,1	94	71,06	82,90	157,00	133,88	85,03	1,045	1,219	2,309	1,969	1,250
1,475	46,4	95	72,39	84,45	159,94	136,39	86,62	1,068	1,246	2,360	2,012	1,278
1,480	46,8	96	73,76	86,05	162,97	138,97	88,26	1,092	1,274	2,413	2,058	1,307
1,485	47,1	97	75,18	87,70	166,09	141,63	89,95	1,116	1,302	2,466	2,103	1,335
1,490	47,4	98	76,80	89,60	169,69	144,70	91,90	1,144	1,335	2,528	2,156	1,369
1,495	47,8	99	78,52	91,60	173,48	147,93	93,95	1,174	1,369	2,593	2,211	1,404
1,500	48,1	100	80,65	94,09	178,19	151,96	96,50	1,210	1,411	2,672	2,278	1,447
1,501	—	—	81,09	94,60	179,16	152,78	97,03	1,217	1,420	2,689	2,293	1,456
1,502	—	—	81,50	95,08	180,07	153,55	97,52	1,224	1,428	2,704	2,306	1,465
1,503	—	—	81,91	95,55	180,96	154,31	98,00	1,231	1,436	2,720	2,319	1,473
1,504	—	—	82,29	96,00	181,81	155,04	98,46	1,238	1,444	2,735	2,332	1,481
1,505	48,4	101	82 63	96,39	182,55	155,67	98,86	1,244	1,451	2,748	2,343	1,488
1,506	—	—	82,94	96,76	183,25	156,27	99,27	1,249	1,457	2,759	2,353	1,494
1'507	—	—	83,26	97,13	183,95	156,86	99,62	1,255	1,464	2,773	2,364	1,502

1,508	48,5	—	83,58	97,50	184,65	157,47	100,00	1,260	1,470	2,784	2,374	1,508
1,509	—	—	83,87	97,84	185,30	158,01	100,35	1,265	1,476	2,795	2,384	1,514
1,510	48,7	102	84,09	98,10	185,79	158,43	100,62	1,270	1,481	2,805	2,392	1,519
1,511	—	—	84,28	98,32	186,21	158,79	100,84	1,274	1,486	2,814	2,400	1,524
1,512	—	—	84,46	98,53	186,61	159,13	101,06	1,277	1,490	2,822	2,406	1,528
1,513	—	—	84,63	98,73	186,98	159,45	101,26	1,280	1,494	2,829	2,413	1,532
1,514	—	—	84,78	98,90	187,30	159,72	101,44	1,283	1,497	2,835	2,418	1,535
1,515	49,0	103	84,92	99,07	187,63	160,00	101,61	1,287	1,501	2,843	2,424	1,539
1,516	—	—	85,04	99,21	187,89	160,22	101,75	1,289	1,504	2,848	2,429	1,543
1,517	—	—	85,15	99,34	188,14	160,43	101,89	1,292	1,507	2,854	2,434	1,546
1,518	—	—	85,26	99,46	188,37	160,63	102,01	1,294	1,510	2,860	2,439	1,549
1,519	—	—	85,35	99,57	188,58	160,81	102,12	1,296	1,512	2,864	2,442	1,551
1,520	49,4	104	85,44	99,67	188,77	160,97	102,23	1,299	1,515	2,869	2,447	1,554

Tabelle II. Korrektion der beobachteten Volumgewichte für Temperaturunterschiede zwischen 13 und 17° C. (Lunge u. Rey, s. S. 378).

Volumgewicht	Korrektion für ± 1°	Volumgewicht	Korrektion für ± 1°	Volumgewicht	Korrektion für ± 1°
1,000—1,020	± 0,0001	1,162—1,200	± 0,0007	1,366—1,400	± 0,0013
1,021—1,040	0,0002	1,201—1,245	0,0008	1,401—1,435	0,0014
1,041—1,070	0,0003	1,246—1,280	0,0009	1,436—1,490	0,0015
1,071—1,100	0,0004	1,281—1,310	0,0010	1,491—1,500	0,0016
1,101—1,130	0,0005	1,311—1,350	0,0011	1,501—1,520	0,0017
1,131—1,161	0,0006	1,351—1,365	0,0012		

Tabelle III.

Spez. Gewicht der Ausgangssäure: 1,4960 bei $^{15}/_{4}{}^{0}$ im luftleeren Raum. (Lunge und Marchlewski.)

(s. S. 378).

N_2O_4 Prozent	Änderung des spez. Gewichts durch N_2O_4	N_2O_4 Prozent	Änderung des spez. Gewichts durch N_2O_4
0,25	0,00050	6,75	0,04475
0,50	0,00075	7,00	0,04650
0,75	0,00150	7,25	0,04720
1,00	0,00300	7,50	0,05000
1,25	0,00475	7,75	0,05165
1,50	0,00675	8,00	0,05325
1,75	0,00775	8,25	0,05500
2,00	0,01050	8,50	0,05660
2,25	0,01250	8,75	0,05825
2,50	0,01425	9,00	0,06000
2,75	0,01625	9,25	0,06160
3,00	0,01800	9,50	0,06325
3,25	0,01985	9,75	0,06500
3,50	0,02165	10,00	0,06600
3,75	0,02350	10,25	0,06815
4,00	0,02525	10,50	0,06975
4,25	0,02690	10,75	0,07135
4,50	0,02875	11,00	0,07300
4,75	0,03050	11,25	0,07450
5,00	0,03225	11,50	0,07600
5,25	0,03365	11,75	0,07750
5,50	0,03600	12,00	0,07850
5,75	0,03775	12,25	0,08050
6,00	0,03950	12,50	0,08200
6,25	0,04175	12,75	0,08350
6,50	0,04300		

Spez. Gew. und Prozentgehalt von Brom-, Jod- und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Proz.	Spez. Gew. $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ HBr	Spez. Gew. $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ HJ	Spez. Gew. $\frac{17{,}5^\circ}{17{,}5^\circ}$ H_2SiF_6
5	1,038	1,045	1,0407
10	1,077	1,091	1,0834
15	1,117	1,138	1,1281
20	1,159	1,187	1,1748
25	1,204	1,239	1,2235
30	1,252	1,296	1,2742
35	1,305	1,361	34°
40	1,365	1,438	1,3162
45	1,445	1,533	—
50	1,515	1,650	—
52	—	1,700	—

Tabelle über den Gehalt wässeriger Flußsäurelösungen bei 20° C (nur mit Platinaräometer meßbar).

F. Winteler, Zeitschr. f. angew. Ch., 1902, 33.

Proz. HF	Spez. Gew.	Grad Baumé	Proz. HF	Spez. Gew.	Grad Baumé
1	1,003	0,5	26	1,092	12,0
2	1,007	1,0	27	1,095	12,4
3	1,011	1,5	28	1,098	12,7
4	1,014	2,0	29	1,101	13,1
5	1,018	2,5	30	1,104	13,4
6	1,023	3,0	31	1,106	13,7
7	1,027	3,5	32	1,109	14,1
8	1,030	4,0	33	1,112	14,4
9	1,035	4,5	34	1,114	14,7
10	1,038	5,0	35	1,117	15,0
11	1,041	5,5	36	1,120	15,4
12	1,045	6,0	37	1,122	15,7
13	1,049	6,5	38	1,125	16,0
14	1,052	7,0	39	1,127	16,3
15	1,055	7,5	40	1,130	16,5
16	1,059	8,0	41	1,133	16,8
17	1,062	8,4	42	1,136	17,2
18	1,066	8,8	43	1,138	17,5
19	1,069	9,3	44	1,141	17,8
20	1,072	9,7	45	1,143	18,1
21	1,076	10,1	46	1,146	18,4
22	1,079	10,5	47	1,149	18,7
23	1,082	10,9	48	1,152	19,0
24	1,086	11,3	49	1,154	19,3
25	1,089	11,7	50	1,157	19,5

Spezifisches Gewicht und Prozentgehalt verdünnter Essigsäuren (Oudemans).

Spez. Gew. $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Proz. $C_2H_4O_2$	Spez. Gew. $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Proz. $C_2H_4O_2$	Spez. Gew. $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Proz. $C_2H_4O_2$	Spez. Gew. $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Proz. $C_2H_4O_2$
1,0007	1	1,0363	26	1,0623	51	1,0747	76
1,0022	2	1,0375	27	1,0631	52	1,0748	77
1,0037	3	1,0388	28	1,0638	53	1,0748	78
1,0052	4	1,0400	29	1,0646	54	1,0748	79
1,0067	5	1,0412	30	1,0653	55	1,0748	80
1,0083	6	1,0424	31	1,0660	56	1,0747	81
1,0098	7	1,0436	32	1,0666	57	1,0746	82
1,0113	8	1,0447	33	1,0673	58	1,0744	83
1,0127	9	1,0459	34	1,0679	59	1,0742	84
1,0142	10	1,0470	35	1,0685	60	1,0739	85
1,0157	11	1,0481	36	1,0691	61	1,0736	86
1,0171	12	1,0492	37	1,0697	62	1,0731	87
1,0185	13	1,0502	38	1,0702	63	1,0726	88
1,0200	14	1,0513	39	1,0707	64	1,0720	89
1,0214	15	1,0523	40	1,0712	65	1,0713	90
1,0228	16	1,0533	41	1,0717	66	1,0705	91
1,0242	17	1,0543	42	1,0721	67	1,0696	92
1,0256	18	1,0552	43	1,0725	68	1,0686	93
1,0270	19	1,0562	44	1,0729	69	1,0674	94
1,0284	20	1,0571	45	1,0733	70	1,0660	95
1,0298	21	1,0580	46	1,0737	71	1,0644	96
1,0311	22	1,0589	47	1,0740	72	1,0625	97
1,0324	23	1,0598	48	1,0742	73	1,604	98
1,0337	24	1,0607	49	1,0744	74	1,0580	99
1,0350	25	1,0615	50	1,0746	75	1,0553	100

Die Tabelle zeigt ein Maximum der Dichte bei 1,0748. Den Dichten von 1,0533 bis 1,0748 entsprechen also stets zwei verschiedene Prozentgehalte. Um zu entscheiden, welcher der beiden Prozentgehalte einer Säure zukommt, mischt man die Säure mit etwa $^1/_{20}$ ihres Volums Wasser; steigt das spez. Gew., so hat die Säure den höheren Gehalt, nimmt das spez. Gew. ab, so hat sie den geringeren der beiden Prozentgehalte.

Tabelle VIII.

Spezifische Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° C nach Lunge und Wiernik.

Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°	Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

Register.

